



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт
материаловедения
и металлургии**

О. Р. ЛАЗУТКИНА

ХИМИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

О. Р. Лазуткина

Химическое сопротивление и защита от коррозии

*Рекомендовано методическим советом УрФУ в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся по направлениям
270800 – Строительство и 240100 – Химическая технология*

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2014

УДК 666.29:66.013.512
ББК 35.41
Л54

Рецензенты:

заместитель директора ООО «ЭМАЛЬ-СТАВАН» *В. В. Диденко*;
акад. Российской академии эмалирования, канд. техн. наук директор института проблем эмалирования *К. В. Казак* (ОАО «Уральский институт металлов»)

Научный редактор – проф., д-р техн. наук *В. А. Дерябин*

Лазуткина, О. Р.

Л54 Химическое сопротивление и защита от коррозии : учебное пособие / О. Р. Лазуткина. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 140 с.
ISBN 978-5-7996-1157-6

Рассмотрены теоретические основы химического сопротивления воздействию агрессивных сред, а также практические методы антикоррозионной защиты. Изложены теоретические основы химической и электрохимической коррозии, рассмотрены особенности коррозии металлов в атмосфере, грунтах, морской воде, расплавах металлов и солей. Описаны локальные виды коррозии и факторы, влияющие на коррозию. Вскрываются причины коррозии металлов как термодинамической неустойчивости системы «металл – агрессивная среда». Подробно анализируются механизмы и законы химической и электрохимической коррозии. Рассматриваются способы нанесения антикоррозионных защитных металлических, неорганических и неметаллических покрытий. Анализируются особенности конструирования машин и аппаратов, максимально стойких к коррозионному разрушению.

Пособие предназначено для студентов направлений 270800 – Строительство (профиль «Механическое оборудование и технологические комплексы предприятий строительных материалов изделий и конструкций»), 240100 – Химическая технология (дисциплина «Производство эмалированных изделий»).

Библиогр.: 49 назв. Табл. 25. Рис. 51.

УДК 666.29:66.013.512
ББК 35.41

ISBN 978-5-7996-1157-6

© Уральский федеральный университет, 2014

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МАТЕРИАЛОВ.....	7
1.1. Газовая коррозия	7
1.2. Методы защиты от химической газовой коррозии.....	22
2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	24
2.1. Особенности структуры цементного камня и бетона. Влияние структуры на коррозионные процессы	24
2.2. Коррозия цементного камня. Виды коррозии	25
2.3. Защита бетона и других материалов от коррозии	32
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	34
3.1. Примеры электрохимической коррозии	39
3.2. Защита металлов от коррозии	42
4. КОРРОЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ	48
4.1. Влияние значений pH воды	49
4.2. Влияние содержания сульфатов и хлоридов	51
4.3. Питтинговая коррозия	53
4.4. Язвенная коррозия.....	57
4.5. Щелевая коррозия	59
4.6. Сплошная коррозия.....	61
4.7. Контактная коррозия.....	62
4.8. Коррозионно-механическое разрушение металлоизделий	64
4.9. Коррозионное растрескивание металлов	66
4.10. Коррозионная усталость металла	68
4.11. Фреттинг-коррозия.....	69
5. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА СТОЙКОСТЬ ПРОТИВ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОРРОЗИИ.....	70
5.1. Основные методы испытаний материалов	70
5.2. Испытания материалов на прочность против локальных видов коррозии	72
5.3. Электрохимические методы исследований и испытаний	73
5.4. Испытания материалов на прочность при коррозионно-механических воздействиях	75
5.5. Образование отложений на внутренней поверхности трубопроводов теплосети.....	76

5.5.1. Причины образования отложений и их защитные свойства	76
5.5.2. Условия осаждения гипса на поверхности трубопроводов	79
5.5.3. Условия осаждения карбоната кальция	81
6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИЧИН ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ И ВЫХОДА ИЗ СТРОЯ ОБОРУДОВАНИЯ И СИСТЕМ ТРУБОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА	82
6.1. Причины износостойкости оборудования систем пневмотранспорта	82
6.2. Технологические и эксплуатационные характеристики отдельных производств пневмотранспорта	86
6.3. Износ систем трубопроводов гидротранспорта	87
6.4. Примеры технологических и эксплуатационных характеристик некоторых установок	89
7. НАСОСЫ ДЛЯ ПНЕВМОГИДРОТРАНСПОРТА	108
7.1. Анализ сопротивления износу поверхностей из различных материалов	109
7.2. Износ оборудования станций	114
7.3. Перечень решений по защите деталей насосов от абразивного износа	121
8. МЕТОД РАСЧЕТА ТРУБОПРОВОДА ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ КОНЦЕНТРАТА	126
8.1. Расчет параметров транспортирования в горизонтальных трубопроводах	127
8.2. Расчет параметров транспортирования по восходящим трубопроводам	130
8.3. Расчет параметров транспортирования аэрированными потоками в плотной фазе	131
8.4. Расчет пневмотранспортирования концентрата в конвертер	133
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	136
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	108

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, используемые в строительстве, разнообразны по составу, структуре, химическим, физическим и механическим свойствам и назначению. Наиболее распространены металлические, стальные и чугунные строительные конструкции и изделия; армированные и напряженно-армированные железобетонные конструкции и изделия; цветные металлы и сплавы, легированные конструкционные стали и другие. В строительстве используются разнообразные неметаллические композиционные материалы: природные каменные материалы, искусственные каменные изделия на основе минеральных вяжущих и т. д.

Процесс разрушения материалов называется коррозией. Коррозия протекает под действием воды, переменных температур окружающей среды и загрязняющих веществ, выбрасываемых автотранспортом и промышленными предприятиями в атмосферу, гидросферу и литосферу. Коррозионные процессы всех материалов протекают в направлении образования веществ, более стойких в данных условиях по сравнению с исходными. Поскольку процесс коррозии приводит к регенерации исходных соединений, термодинамически более устойчивых по сравнению с исходными металлами, цементным камнем, полимером, то коррозия протекает самопроизвольно, с уменьшением энергии Гиббса ΔG . Поэтому коррозия представляет собой нежелательный и непреднамеренный процесс. Она наносит колоссальный ущерб не только строительному производству, но и всем отраслям промышленного производства.

Проблема борьбы с коррозией в последнее время приобретает все большее значение. Это обусловлено следующими причинами: возрастанием экономических потерь от коррозии, уменьшением долговечности и надежности строительных конструкций, изделий, машин и оборудования. Существенное значение проблема борьбы с коррозией приобретает в связи с участвовавшими различного рода техногенными катастрофами, приводящими к большому материальному ущербу, человеческим жертвам, загрязнению окружающей среды. Обрушение крыш общественных зданий и сооружений, разрывы трубопроводов, транспортирующих нефть и газ, коррозионное обрушение оболочек крупных технологических агрегатов создают серьезную угрозу загрязнения окружающей среды, опасность длительного заражения воды, почвы, атмосферы различными вредными химиче-

скими веществами, пылью, аэрозолями и радиоактивными элементами.

К числу наиболее опасных последствий, вызываемых коррозией, относится потеря бетоном или металлом важных эксплуатационных свойств: механической прочности, пластичности, твердости и других свойств.

Таким образом, коррозия создает определенные проблемы в экономическом, социальном и экологическом аспектах. Борьба с коррозией строительных материалов – это борьба за их надежность и долговечность. Несмотря на то, что повлиять на термодинамическую устойчивость металла, бетона не представляется возможным, все же, вскрыв основные закономерности коррозионного процесса, можно оказать существенное влияние на скорость коррозии и затормозить ее.

1. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МАТЕРИАЛОВ

Коррозия – это самопроизвольный процесс разрушения металлов в результате химического или электрохимического воздействия окружающей среды (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Коррозия металла

Виды коррозионных разрушений

Коррозия металлов подразделяется

- 1) по механизму коррозионных разрушений:
 - а) химическая коррозия металлов,
 - б) электрохимическая коррозия металлов;
- 2) по виду коррозионных разрушений:
 - а) сплошная коррозия (равномерная, неравномерная),
 - б) местная коррозия (в виде пятен и язв),
 - в) точечная коррозия,
 - г) межкристаллитная коррозия,
 - д) избирательная коррозия.

1.1. Газовая коррозия

Термодинамическая возможность протекания процесса газовой коррозии может быть определена путем сопоставления упругости диссоциации оксида металла при данных условиях и парциального давления кислорода в газовой фазе.



Химическая реакция окисления металла будет находиться в равновесии, если упругость диссоциации оксида (P_{MeO}) и парциальное давление кислорода в газовой фазе (P_{O_2}) равны. Если $P_{\text{O}_2} > P_{\text{MeO}}$, то будет протекать реакция окисления металла, если же $P_{\text{MeO}} > P_{\text{O}_2}$, то реакция протекает в обратном направлении, т. е. в сторону восстановления данного оксида до чистого металла и кислорода (табл. 1.1).

Таблица 1.1

Упругость диссоциации оксидов

T, K	Упругость диссоциации оксидов, атм.			
	$2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{O}_2$	$2\text{NiO} = 2\text{Ni} + \text{O}_2$	$2\text{ZnO} = 2\text{Zn} + \text{O}_2$	$2\text{FeO} = 2\text{Fe} + \text{O}_2$
500	$0,5610^{-30}$	$1,810^{-46}$	$1,310^{-68}$	—
800	$3,710^{-16}$	$1,710^{-26}$	$2,410^{-40}$	$9,110^{-30}$
1000	$1,510^{-11}$	$8,410^{-20}$	$7,110^{-21}$	$2,010^{-22}$
1200	$2,010^{-8}$	$2,610^{-15}$	$1,510^{-21}$	$1,610^{-13}$
1400	$3,610^{-6}$	$4,410^{-12}$	$6,710^{-18}$	$7,910^{-16}$

Данные табл. 1.1 показывают, что упругость диссоциации оксидов возрастает с повышением температуры, т. е. сродство металла с кислородом падает. При $T = 2000$ К медь становится неокисляемым металлом. Для остальных металлов, даже при высоких температурах, протекание реакции окисления термодинамически вероятно. Однако если резко снизить парциальное давление кислорода в газовой фазе, то для Fe, Zn, Ni станет термодинамически вероятным не процесс окисления, а процесс восстановления из оксидов, что и используется при выплавке металлов из руд. При этом температурная зависимость реальной скорости окисления металлов отличается от термодинамической вероятности процесса окисления: с повышением температуры скорость окисления металлов растет.

При газовой коррозии происходит непосредственное взаимодействие атомов металла и кислорода с образованием пленки оксида данного металла. Молекулы кислорода, достигшие поверхности металла, адсорбируются на ней.

Различают два типа адсорбции:

- физическую, осуществляемую за счет Ван-дер-Ваальсовых сил;
- химическую, или хемосорбцию, осуществляемую за счет сил химического взаимодействия.

Обычно кислород хемосорбируется на поверхности металла с высоким тепловым эффектом, близким к тепловому эффекту образования оксида. Поэтому адсорбцию кислорода можно рассматривать как химическое взаимодействие, приводящее к образованию зародышей новой фазы – оксида металла. Следовательно, адсорбция кислорода является начальной стадией окисления металла.

Этапы протекания процесса окисления:

1. На первом этапе на чистой поверхности металла происходит физическая адсорбция кислорода, которая приводит к ослаблению связей между атомами в молекуле кислорода. Молекулы кислорода диссоциируют, и атомы кислорода как элемента с высокой электроотрицательностью оттягивают электроны от атомов металла.

2. Наступает стадия химической адсорбции, когда смещение электронов к кислороду с образованием O^{2-} равносильно образованию зародышей оксида. Таким образом, при взаимодействии кислорода с металлом образуется оксидная пленка.

Образование оксида может происходить на поверхности металла, на поверхности или внутри оксидной пленки. Первый случай имеет место, если процесс лимитирует скорость диффузии кислорода, второй – скорость диффузии ионов металла. В большинстве случаев скорости диффузии ионов (или атомов) кислорода и ионов металла соизмеримы и зона роста находится внутри оксидной пленки.

В соответствии с ионно-электронной теорией окисления Вагнера в оксидной пленке протекает встречная диффузия ионов металла и кислорода. При этом поверхность металла является анодом и на ней протекает реакция ионизации атомов металла. Положительные ионы металла и освободившиеся электроны перемещаются в пленке раздельно (рис. 1.2).

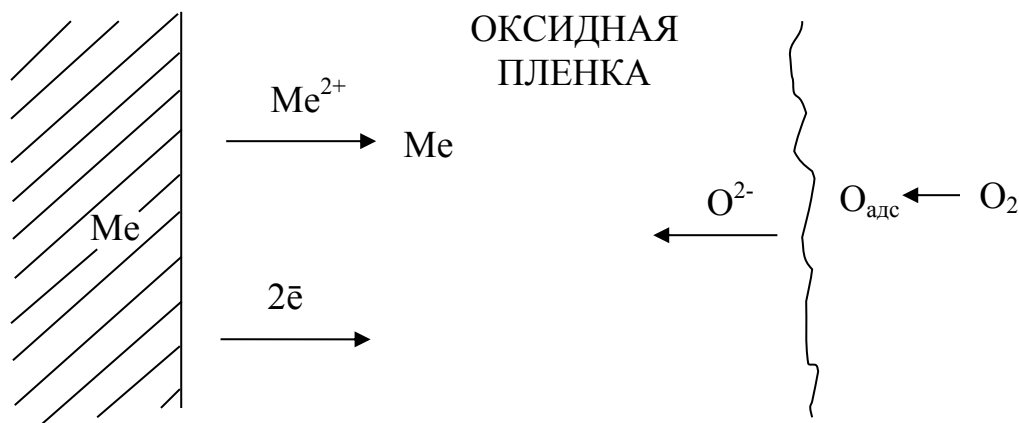


Рис. 1.2. Схема процесса химического окисления металла

Электроны перемещаются со значительно большей скоростью, диффузия ионов металла протекает по дефектным местам кристаллической решетки или по ее междоузлиям. На скорость перемещения электронов и ионов оказывают влияние удельная электропроводность оксидной пленки и размеры ионов металла, атомов и ионов кислорода. В табл. 1.2 приведены данные по размерам атомов и ионов некоторых элементов.

Таблица 1.2

Размеры атомов и ионов некоторых элементов

Символ	Al	Al ³⁺	Ni	Ni ²⁺	Fe	Fe ²⁺	O	O ²⁻
Диаметр, нм	0,143	0,050	0,125	0,078	0,126	0,075	0,060	0,140

Адсорбировавшиеся из газовой фазы молекулы кислорода диссоциируют на внешней поверхности оксида. Атомы кислорода диффундируют внутрь оксидной пленки, где, принимая электроны, превращаются в ионы O²⁻. Ионы кислорода продолжают диффундировать вглубь навстречу ионам металла. Таким образом, внешняя поверхность пленки, на которой кислород принимает электроны, является катодом. Следовательно, встречная диффузия ионов металла и кислорода протекает в электрическом поле.

Скорость газовой коррозии принято выражать через скорость роста оксидной пленки

$$U_{\text{ок}} = \frac{dy}{d\tau} \tau, \quad (1.2)$$

где $U_{\text{ок}}$ – скорость газовой коррозии; y – толщина оксидной пленки; τ – время окисления металла.

В одних случаях пленки могут расти до заметных толщин, в других они будут чрезвычайно тонкими, порядка нескольких молекулярных слоев. Одним из основных условий, определяющих способность образованного первичного слоя оксида тормозить дальнейшее окисление металла, является сплошность получаемой пленки.

Если объем получаемого оксида $V_{\text{ок}}$ меньше объема металла $V_{\text{Ме}}$, то образуется несплошная пористая пленка, обладающая низкими защитными свойствами. Наоборот, если объем пленки больше объема окислившегося металла ($V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}} > 1$), то можно ожидать образования сплошных пленок, обладающих способностью защищать металл от коррозии.

В зависимости от характера образующихся пленок возможны различные закономерности роста оксидных пленок.

Линейный закон роста оксидных пленок

Для металлов, образующих несплошные пленки, скорость роста пленки остается постоянной во времени:

$$\frac{dy}{d\tau} = kC, \quad (1.3)$$

где y – толщина пленки; τ – время окисления; k – постоянная величина; C – концентрация окислителя на поверхности металла, независимая от времени из-за большой легкости адсорбции.

После интегрирования

$$y = k\tau + A, \quad (1.4)$$

где A – постоянная интегрирования.

Следовательно, толщина пленки, или величина химической коррозии, пропорциональна времени окисления. Константа интегрирования A определяет толщину пленки в начальный момент окисления ($\tau = 0$). Если принять, что окисление начинается на чистой металлической поверхности, то $A = 0$.

Линейный закон роста оксидных пленок наблюдается на щелочных и щелочноземельных металлах, имеющих отношение $(V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}}) < 1$ (рис. 1.3).

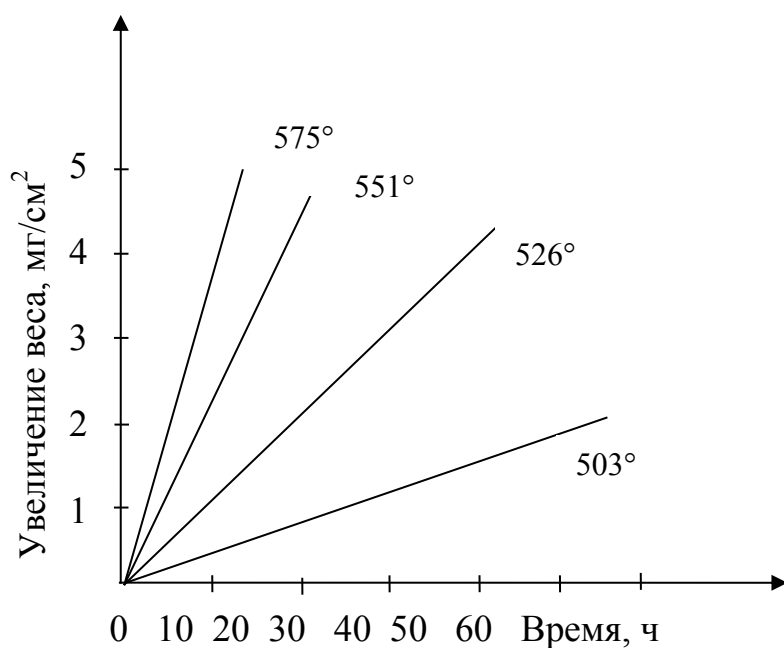


Рис. 1.3. Окисление чистого магния в атмосфере кислорода при различных температурах

При определенных условиях (достаточно высокая температура) этому закону подчиняются также металлы, образующие летучие, легко возгоняющиеся оксиды. Скорость коррозии таких металлов в основном определяется скоростью сублимации их оксидов. К ним относятся осмий, молибден, рутений, иридий, ванадий, вольфрам и сплавы, содержащие достаточное количество этих элементов.

Параболический закон роста оксидных пленок

Для металлов, у которых $(V_{\text{ок}}/V_{\text{Ме}}) > 1$, процесс коррозии будет тормозиться диффузией кислорода через сплошную пленку и все больше замедляться по мере ее роста. Рассмотрим не начальный момент окисления, а такое состояние, когда на металле уже имеется некоторая сплошная пленка толщиной y . Тогда можно записать:

$$dn = K_d P \frac{dC}{dy} d\tau, \quad (1.5)$$

где dn – масса диффундирующего вещества, г; K_d – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; P – поперечное сечение, см^2 ; dC/dy – градиент концентрации кислорода, $\text{г}/\text{см}^3$; $d\tau$ – время диффузии, с.

Если считать режим диффузии стационарным, то dC/dy можно заменить отношением $(C_0 - C_1)/y$, где C_0 – концентрация кислорода на внешней поверхности пленки; C_1 – концентрация кислорода на границе пленки с металлом.

При этом $C_1 \approx 0$, так как при имеющейся толщине пленки y весь кислород, проникающий через пленку, сразу же вступает в реакцию. Тогда скорость диффузии на единицу поверхности металла равна:

$$v_d = \frac{dn}{P} = K_d \frac{C_0}{y}. \quad (1.6)$$

Если скорость роста пленки $U_{\text{ок}}$ равна скорости диффузии кислорода, то $v_d = K_d \frac{C_0}{y}$, т. е. скорость окисления пропорциональна концентрации кислорода и обратно пропорциональна толщине пленки:

$$v_d = \frac{dy}{d\tau} = K_d \frac{C_0}{y}, \quad (1.7)$$

$$ydy = K_d C_0 d\tau. \quad (1.8)$$

Интегрируя выражение (1.8), получаем:

$$y^2 = K\tau + A, \quad (1.9)$$

где K – константа, учитывающая коэффициент диффузии и концентрацию кислорода, зависящая от температуры; A – постоянная интегрирования, которая характеризует толщину пленки в начальный момент (ее можно принять равной нулю).

Исходя из уравнения (1.5), можно заключить, что в данном случае окисление металлов протекает по параболической кривой.

Скорость роста пленки

$$\frac{dy}{d\tau} = \operatorname{tg}\varphi \quad (1.10)$$

представляет собой тангенс угла наклона касательной, проходящей через данную точку (рис. 1.4).

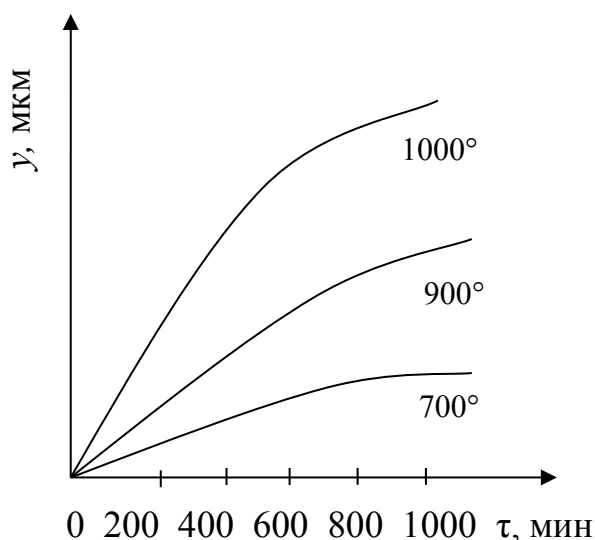


Рис. 1.4. Параболические кривые окисления железа на воздухе при повышенных температурах

По параболическому закону наблюдается окисление ряда технически важных металлов, таких как железо, кобальт, никель, медь, а также марганец, бериллий, цирконий, титан.

Логарифмический закон роста пленок

Для некоторых металлов рост пленки во времени происходит медленнее, чем это следует из закона стационарной диффузии, т. е. параболического закона окисления металлов. Наблюдается логарифмическая зависимость скорости окисления

$$y = \ln(K\tau). \quad (1.11)$$

Экспериментально логарифмический закон роста пленок установлен при окислении алюминия и цинка в интервале температур 225–280 °С, железа до 375 °С, никеля до 650 °С (рис. 1.5, а, б).

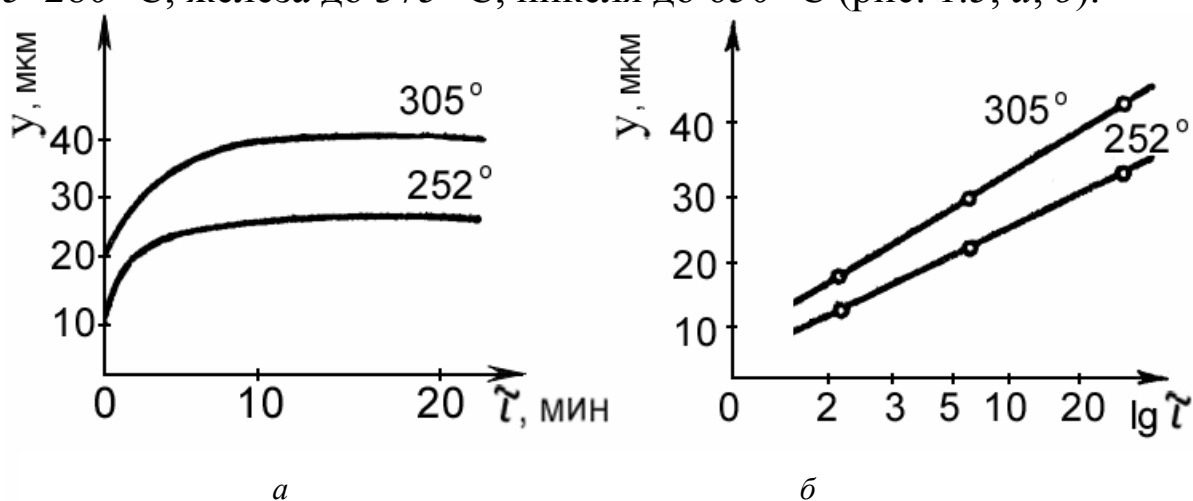


Рис. 1.5. Окисление железа во времени: а – логарифмические кривые; б – кривые окисления в полулогарифмических координатах

Линейный ход кривых в полулогарифмических координатах доказывает существование логарифмической зависимости окисления. Наличие такого закона окисления у алюминия, цинка, хрома, кремния объясняют уплотнением внешних слоев пленки с увеличением толщины ее, в связи с чем уменьшается скорость диффузии кислорода во времени.

Приведенные законы роста окисных пленок справедливы для определенных условий. На практике для одного и того же металла, в зависимости от температуры окисления, времени, состава атмосферы, могут иметь место все случаи окисления.

Влияние различных факторов на газовую коррозию

Скорость газовой коррозии в значительной степени меняется в зависимости от внутренних и внешних факторов. К внутренним факторам относятся природа металла, состав сплава, его структура, обра-

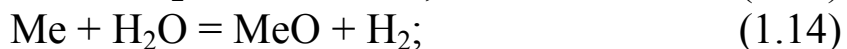
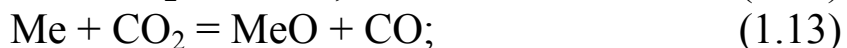
ботка поверхности, наличие напряжений. Состав сплава влияет на скорость газовой коррозии сталей. Значительное повышение устойчивости к газовой коррозии происходит при легировании сталей хромом, алюминием, кремнием, что связано с образованием на поверхности металла оксидных пленок с высокими защитными свойствами. Высокой жаростойкостью обладают сплавы никеля с хромом – нихромы, содержащие 80 % никеля и 20 % хрома. Углерод не вызывает заметных изменений в скорости коррозии.

Структура сплава в незначительной степени влияет на скорость газовой коррозии. При переходе стали из ферритной структуры в аустенитную наблюдается некоторое замедление окисления при повышении температуры. Наиболее жаростойкой является сталь с аустенитной структурой. Хромоникелевые стали с двухфазной аустенитно-ферритной структурой менее устойчивы к окислению. С увеличением содержания ферритной составляющей скорость окисления стали повышается. Так, например, хромоникелевая аустенитная сталь 12Х18Н9Т имеет более высокую жаростойкость, чем двухфазная сталь Х18Н5Т с более высоким содержанием хрома. Это связано с тем, что на двухфазных сталях образуются менее совершенные пленки, чем на однофазных.

Характер обработки поверхности металла влияет на скорость газовой коррозии лишь в начальной стадии окисления: гладкие поверхности имеют несколько меньшую скорость газовой коррозии.

К внешним факторам относятся температура, состав газовой среды, скорость движения газа, условия нагревания и т. д. С повышением температуры скорость окисления металлов значительно возрастает. Это связано с увеличением константы скорости реакции и коэффициента диффузии кислорода.

Металлы при высоких температурах могут взаимодействовать с кислородом, парами воды, оксидом углерода (IV), оксидом серы (IV) по реакциям:



Защитные свойства образующихся пленок различны, что влияет на скорость окисления металлов в указанных средах. Так, при температуре 900 °С скорость окисления железа возрастает в ряду $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$. Значительное увеличение скорости окисления металлов наблюдается при повышении концентрации кислорода в атмосфере инертных газов, содержащих небольшие примеси кислорода. При переходе же от атмосферы воздуха к атмосфере чистого кислорода не наблюдается увеличения скорости коррозии пропорционально увеличению парциального давления кислорода.

Скорость движения газа заметно влияет на скорость коррозии в начальной стадии окисления. Однако при очень больших скоростях движения газовой среды возникает опасность эрозионного разрушения оксидных пленок, что может сильно увеличить скорость коррозии.

Наличие резких колебаний температуры в процессе нагревания может привести к разрушению защитных оксидных пленок. Коэффициент термического расширения оксида, как правило, значительно ниже, чем для чистого металла. Вследствие этого резкие колебания температуры способствуют возникновению добавочных внутренних напряжений и механическому разрушению оксидной защитной пленки.

Химическая коррозия металлов протекает в сухих газах или жидких неэлектролитах. В большинстве случаев это кислородсодержащие газы: сухой воздух, CO_2 , сухой водяной пар и чистый кислород, сернистый газ SO_2 и сероводород H_2S . Химическая коррозия – это самопроизвольное разрушение металлов по законам обычных гетерогенных химических реакций.

Движущей силой является термодинамическая неустойчивость металлов в газовых средах при определенных давлении, температуре, активности газовой среды. Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газа при высоких температурах называется *жаростойкостью*.

На поверхности металла образуются тонкие оксидные пленки, называемые природными. Несмотря на малую толщину – всего 3–10 нм, они обладают очень хорошими защитными свойствами. Эти плотные пленки покрывают поверхность металла сплошным слоем. Защитные свойства толстых оксидных пленок, образующихся при высоких температурах, определяются способностью оксидного слоя

целиком покрывать поверхность металла и проницаемостью самого оксида для ионов металла и кислорода.

Защитные свойства оксидного слоя характеризует коэффициент объема ϕ , равный отношению удельных объемов MeO и Me .

- $\phi = 1-2,5$ – оксидный слой является плотным;
- $\phi < 1$ – образуются рыхлые пленки, не закрывающие доступ кислорода к металлу;
- $\phi > 2,5$ – оксидная пленка растрескивается и осыпается под действием напряжений из-за большой разницы удельных объемов оксида и металла.

Скорость окисления оценивают по скорости изменения массы металла ($г/(м^2 \cdot ч)$) или толщины оксидной пленки ($мкм/ч$). Температурные зависимости скорости окисления металла определяют экспериментально в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Характеристики оксидов

Металл	Жаростойкость	Характеристика оксида
Mg	Очень плохая	Рыхлые оксиды
Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr	Плохая	Плотные оксиды с плохими защитными свойствами
Cu, Fe, Ni, Co	Удовлетворительная	Плотные оксиды с большой дефектностью
Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be	Хорошая	Плотные оксиды с хорошими защитными свойствами
Ag, Au, Pt	Отличная	Малое химическое сродство к кислороду

Окисление железа до $560^\circ C$ идет медленно, так как на поверхности образуются оксиды Fe_3O_4 и Fe_2O_3 с хорошими защитными свойствами. При дальнейшем нагреве единственным оксидом становится FeO с худшими защитными свойствами. Именно поэтому предельно допустимая рабочая температура нагрева чистого железа на воздухе составляет $560^\circ C$.

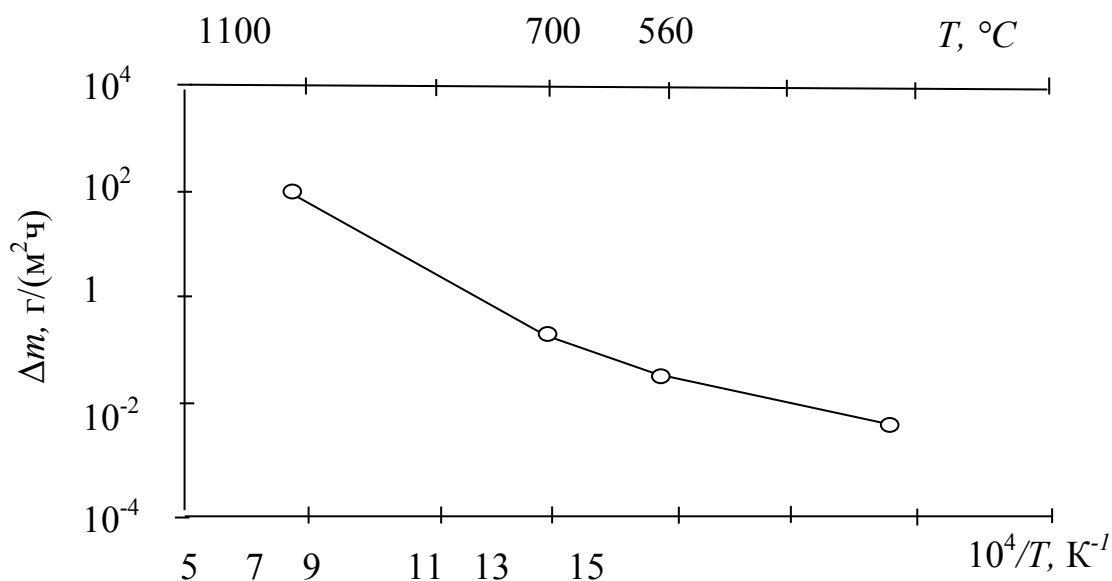


Рис. 1.6. Окисление железа

Механизм процесса химической газовой коррозии сложен и определяется природой металла и образующихся продуктов, а также физико-химическими параметрами газовой среды.

На начальных стадиях процесса происходит адсорбция молекул газа на чистой поверхности металла и на поверхности оксида. В случае адсорбции химически активных газов этот процесс носит необратимый характер. Адсорбция кислорода сопровождается диссоциацией его молекул на атомы. Последующая их ионизация за счет электронов металла происходит при образовании связей Me-O . В дальнейшем рост пленки происходит за счет миграции или диффузии ионов металла и кислорода сквозь нее.

Скорость химической коррозии металлов определяется толщиной оксидной пленки. Толщина тонких пленок составляет от мономолекулярной до 40 нм. Такие пленки на поверхности металла невидимы. Пленки средней толщины порядка 40–50 нм соизмеримы с длиной волны видимых световых лучей. Эти пленки видимы благодаря их окраске. Толстые пленки достигают значительных толщин (окалина на стали).

$$h_0 = h_0^* \ln t - C; \quad (1.16)$$

$$\frac{h_1}{h_0} = C^* - \ln t; \quad (1.17)$$

$$h_0^2 = 2At, \quad (1.18)$$

где h_0 – толщина оксидной пленки; t – время; h_0^* , h_1 , C , C^* – константы.

При толщинах в несколько десятков нм, когда скорость диффузии ионов мала (низкие температуры), кинетика описывается логарифмической (1.16), обратно-логарифмической (1.17) или параболической (1.18) зависимостями.

Рост тонких пленок описывается теорией Кабреры и Мотта. Теория предполагает, что диффузия ионов затруднена, а электроны проходят через тонкий слой оксида за счет либо туннельного эффекта, либо термоионной эмиссии, ионизируя адсорбированный на поверхности оксида кислород. Создающееся в пленке за счет образования катионов на границе «металл-оксид» и анионов на границе «оксид-газ» сильное электрическое поле облегчает перенос ионов. В соответствии с этой теорией (1.19)

$$\frac{dh_1}{dt} = \frac{n_i v_i \xi}{h_1 V}, \quad (1.19)$$

где v_i – подвижность ионов; V – объем оксида, приходящийся на 1 ион металла; n_i – концентрация межузельных ионов; ξ – разность потенциалов на внутренней и внешней границах пленки. Выражение (1.19) описывает параболический закон роста пленки, в котором

$$A = \frac{n_i v_i \xi}{h_1 V}.$$

Образование оксида с проводимостью p -типа (Cu_2O) по теории Кабреры и Мотта описывается уравнением

$$h^3 = 3k't, \quad (1.20)$$

где $k' = \exp\left(\frac{-(\omega_u + u)}{kT}\right)$, ω_u и u – соответственно энергия образования и активации диффузии катионной вакансии.

При $h^* < h_{*1}$, $h_{*1} = qa\xi / kT$ (q – заряд иона; a – расстояние между соседними междоузлиями) скорость миграции ионов не пропорциональна напряженности поля в оксиде, а лимитирующая стадия про-

цесса – переход металла из кристаллической решетки металла в решетку оксида. Скорость процесса:

$$\frac{dh^*}{d\tau} = B \exp\left(\frac{h_{*1}}{h_*}\right), \quad (1.21)$$

где B – скорость дрейфа межузельного атома.

Интеграл уравнения (1.21) равен выражению (1.17), которое подтверждается в опытах по окислению Cu, Ta, Ba и других металлов при низких температурах.

Скорость образования толстых пленок в большинстве случаев описывается уравнением параболического типа. Закономерность установлена Тамманом, а механизм процесса выяснен Вагнером. Теория базируется на следующих положениях:

- оксидная пленка, свободная от макродефектов, служит диффузионным барьером для компонентов реакции окисления;
- рост оксидной пленки вызван диффузией катионов и анионов, а также миграцией электронов, двигающихся в том же направлении, что и катионы, причем электроны и ионы мигрируют независимо друг от друга;
- скорость химического взаимодействия на границах раздела фаз высока, и на этих границах устанавливается термодинамическое равновесие.

Движущая сила процесса – свободная энергия образования оксида. В результате взаимодействия металла с кислородом в слое оксида возникает градиент химического потенциала компонентов.

Если представить перенос ионов и электронов через оксидную пленку как прохождение тока через элемент, ЭДС которого E создается за счет реакции окисления металла, а электролитом и внешней цепью является оксид, то скорость роста пленки будет равна:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{(l_k + l_a) l_e \chi S E}{F} \cdot \frac{1}{h_*}, \quad (1.22)$$

где n – количество образовавшихся молекул оксида; l_k, l_a, l_e – числа переноса катионов, анионов и электронов ($l_k + l_a + l_e = 1$); χ – электропроводность оксида; S – площадь пленки; F – число Фарадея.

Уравнение (1.22) выражает параболический закон окисления. Поскольку χ и l_i – функции химического потенциала кислорода μ_0 , то параболический закон Вагнера можно записать:

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{300}{F} \cdot \frac{S}{N_e} \int_{\mu_1}^{\mu_0} (l_k + l_a) l_3 \chi \frac{1}{z} d\mu_0 \right) \cdot \frac{1}{h_*} = K_n \frac{1}{h_*}, \quad (1.23)$$

где K_n – параболическая константа скорости окисления. Для случая образования пленок $l_3 \approx 1$.

Используя соотношение Эйнштейна $D_{i*} = B_i kT$ (где D_{i*} – коэффициент самодиффузии иона металла; B_i – его подвижность), Вагнер получил следующие уравнения для вычисления параболической зависимости:

$$K_n = C_i \int_{a_{Me0}}^{a_{Me1}} \left(D_{Me}^* + \frac{z_O}{z_{Me}} \right) d \ln a_{Me}, \quad (1.24)$$

$$K_n = C_i \int_{a_{O0}}^{a_{O1}} \left(D_{Me}^* \frac{z_{Me}}{z_O} + D_O^* \right) d \ln a_O, \quad (1.25)$$

где $C_i = z_{Me} C_{Me} = z_O C_O$ – концентрация ионов металла или кислорода; a_{Me} , D_{Me}^* , a_O , D_O^* – активности и коэффициенты самодиффузии металла и кислорода соответственно. В ряде случаев изотермы окисления описываются уравнением:

$$h_*^2 + k_\pi h_* = K_n t + C, \quad (1.26)$$

где $k_\pi h_*$ – скорость начальной стадии окисления.

Уравнение (1.26) описывает также процессы, сопровождаемые ростом неоднородных пленок, содержащих макродефекты, например, трещины на участках поверхности с малым радиусом кривизны. Формально процесс окисления в этом случае может быть описан уравнением

$$h_*^n = kt, \quad (1.27)$$

где $1 < n < 2$.

Химическая газовая коррозия может носить равномерный или локальный характер. При этом степень коррозии определяется изменением массы металла и глубиной коррозии. Интенсивность коррозии характеризуется мгновенной скоростью коррозии в момент времени dt и выражается производной по времени от указанных выше величин степеней коррозии.

1.2. Методы защиты от химической газовой коррозии

Для защиты стальных конструкций от высокотемпературной газовой коррозии, особенно в среде кислорода, повышают жаростойкость стали нанесением на ее поверхность покрытия из жаростойкого металла.

Жаростойкие покрытия классифицируют на диффузионные и недиффузионные. Диффузионные покрытия образуются при взаимной диффузии компонентов основы и среды – источника диффузанта. Распространен порошковый метод, при использовании которого обрабатываемый металл или сплав загружают в порошок (порошки) насыщающих элементов или их соединений.

Процессы нанесения защитных покрытий на турбинные лопатки

На рис. 1.7–1.10 приведены иллюстрации процесса нанесения защитных покрытий на турбинные лопатки.



Рис. 1.7. Загрузка рабочих лопаток ТВД ГТК 25-И в установку ВУ-2М для нанесения покрытия ВСДП-11

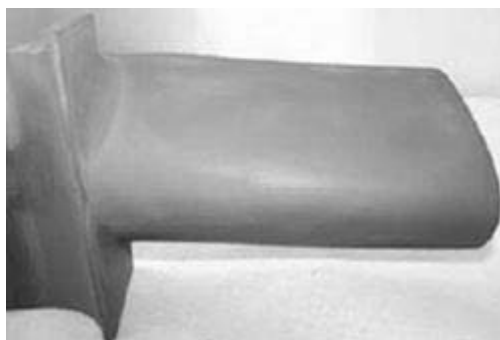


Рис. 1.8. Внешний вид лопатки ТВД ГТК 25-И после нанесения покрытия ВСДП-11 и диффузионного отжига



Рис. 1.9. Нанесение газоплазменным методом покрытия Ni-Cr-Al-Y на направляющую лопатку 1-й ступени ТВД ГТ-6-750

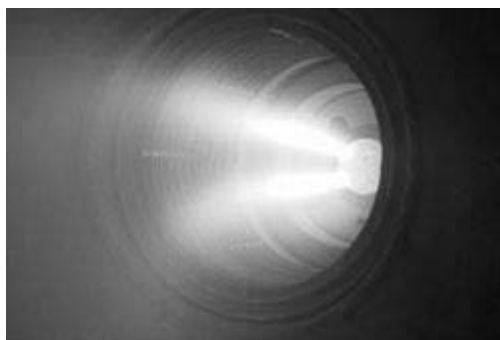


Рис. 1.10. Процесс нанесения вакуумно-плазменного покрытия на рабочие лопатки ТВД

Микроструктура стали, оцинкованной диффузионным методом в порошковой смеси: α -фаза – цинковый феррит. Он имеет вид светлой полосы в структуре основного металла и является переходной фазой от основного металла (стали) к слою покрытия. Растворимость цинка в α -фазе при 250 °С составляет 4,5 % (рис. 1.11).

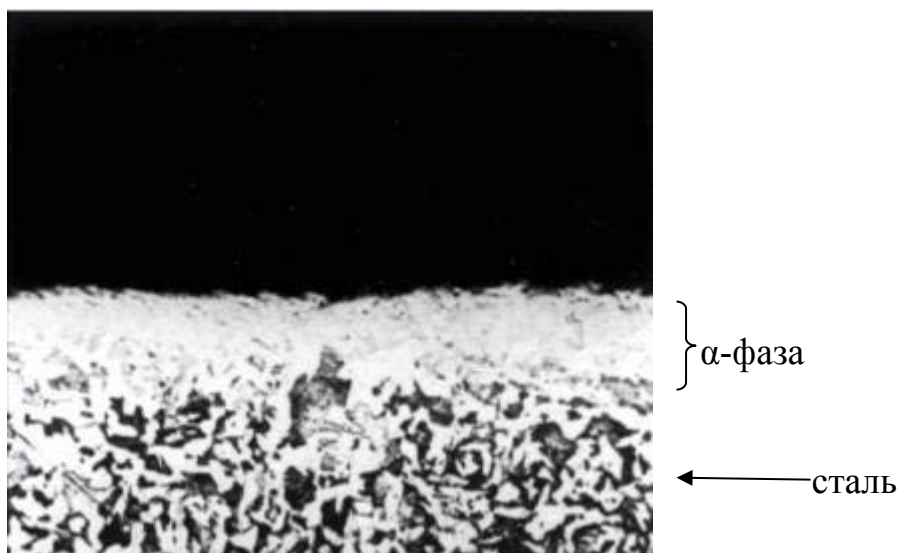


Рис. 1.11. Микроструктура стали

Недиффузионные или адгезионные покрытия необходимо выбирать таким образом, чтобы обеспечить совместимость материала покрытия и основы при температурах эксплуатации, а также высокую адгезию покрытия с основой.

Защиту стальной арматуры от огня обеспечивает бетон, хотя он сам при этом значительно повреждается.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

2.1. Особенности структуры цементного камня и бетона. Влияние структуры на коррозионные процессы

Долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций зависит в значительной степени от их структуры, которая формируется в процессе твердения. Структура цементного камня и бетона определяется:

- соотношением твердой и жидкой фаз в цементном тесте и бетонной смеси (В/Ц-отношением),
- качеством и гранулометрическим составом заполнителей,
- тонкостью помола и видом цемента,
- характером контактной зоны.

Направленно формируя ту или иную структуру, можно в широких пределах изменять свойства бетонов и повышать их долговечность. Главная особенность структуры цементных бетонов заключается в высокой степени ее неоднородности.

Цементный бетон – это многоструктурное твердое тело; выделяют три типа структуры:

- микроструктура – структура цементного камня, она может быть трех типов: коагуляционная – наблюдается в свежесозданном цементном тесте, конденсационная – формируется за счет слабых молекулярных сил типа Ван-дер-Ваальса, кристаллизационная – в которую постепенно переходит конденсационная. Компоненты этой структуры связаны между собой химическими ковалентными, ионно-ковалентными и ионными связями. Именно эти химические связи и обеспечивают долговечность цементным бетонам;
- мезоструктура – структура цементно-песчаного раствора;
- макроструктура – структура бетона как система из заполнителя и цементно-песчаного раствора.

Цементный камень является капиллярно-пористым телом и представляет собой трехфазную гетерогенную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз. Твердая фаза цементного камня формируется из продуктов гидратации минералов и оставшихся негидратированными зерен исходного цемента (клинкерный фонд). Цементный камень – система нестабильная, в ней постоянно протекают химические, физико-химические превращения. Особенно-

стью цементного камня в сравнении с металлом является огромная удельная поверхность, достигающая $500\text{--}700 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ($\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$). Именно удельная поверхность цементного камня определяет его прочностные свойства.

Между частицами компонентов цементного камня существуют следующие типы связи:

- Частицы гидросиликатов кальция связаны ковалентными связями. Именно они придают цементному камню упругие свойства. Гидратированные алюминатные составляющие, заполняющие отдельные объемы пространства геля, также связаны ковалентными связями и препятствуют хрупкому разрушению структуры бетона.

- Адсорбционные связи гидратированных алюминатных фаз между собой и гидросиликатами кальция легко разрываются и затем вновь образуются, придавая тем самым ползучесть бетону.

2.2. Коррозия цементного камня. Виды коррозии

Различают физическую, химическую, электрохимическую и биологическую коррозии.

Физическая коррозия

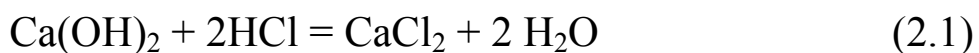
Это выветривание, растворение, разрушение вследствие температурных колебаний, характерных для всех видов горных пород.

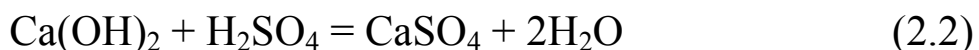
Коррозия растворения носит физико-химический характер (коррозия выщелачивания).

Химическая коррозия

Агрессивными по отношению к цементному камню являются все кислоты и многие соли. Этот вид коррозии имеет место чаще всего, а разрушение происходит наиболее интенсивно. Самым уязвимым веществом в цементном камне является известь. Однако связывание извести (скажем, за счет $\text{SiO}_2 - \text{CaO} + \text{SiO}_2$) еще не исключает коррозии, поскольку она может восстанавливаться за счет отступления от гидратов кальция.

Кислоты и некоторые соли вступают в реакцию с Ca(OH)_2 и образуют новые соединения, либо легко растворимые в воде, либо непрочные рыхлые, либо кристаллизующиеся со значительным изменением объема. Иногда это все происходит одновременно. Все кислоты разрушают портландцементный камень.





Хлористый кальций легко растворим, а CaSO_4 может вступать во взаимодействие с гидроалюминатами кальция $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др., $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и др. и образовывать гидросульфоалюминат кальция. Последний кристаллизуется с увеличением объема. Гипс также кристаллизуется с увеличением объема.

Хотя в пластовых водах нет непосредственно соляной и серной кислот (но их образование можно предположить), зато имеется достаточное количество солей, агрессивных по отношению к цементному камню. К таким солям относятся сульфаты (MgSO_4 , CaSO_4), хлориды (MgCl_2 , CaCl_2).

Агрессивный сероводород и углекислый газ могут содержаться как в пластовых водах, так и в добываемых нефти и газе.

Рассмотрим основные виды химической коррозии и применение в связи с ними цементов.

Коррозия выщелачивания

Кристаллогидраты (гидросиликаты, алюминаты и ферриты кальция), образующиеся при взаимодействии с водой клинкерных минералов и составляющие вместе с наполнителями цементный камень, имеют значительную равновесную растворимость в воде. Это значит, что они остаются устойчивыми при контакте с водами только в том случае, если в воде имеется достаточная концентрация Ca(OH)_2 . Если концентрация в воде Ca(OH)_2 ниже равновесной, то у гидрата будут отщепляться молекулы извести и концентрация будет восстанавливаться до равновесной.

Гидросиликаты и гидроалюминаты кальция имеют тем большую равновесную растворимость, чем выше их основность. Следовательно, отщепление гидратов сначала происходит от высокоосновных гидратов, их основность при этом понижается, а устойчивость в данной среде повышается.

Если концентрация гидрата окиси кальция в дальнейшем не будет понижаться, то процесс на этом остановится. Если же концентрация извести будет продолжать понижаться и станет ниже равновесной для вновь образовавшегося гидрата, то отщепление гидрата окиси кальция будет продолжаться вплоть до полного разложения

гидросиликатов и гидроалюминатов, с образованием аморфных кремнезема и глинозема. Хотя последние плохо растворимы в воде, однако они не обладают вяжущими свойствами – прочность и монолитность камня нарушаются.

Эти процессы могут наблюдаться, если цементный камень омывается непрерывно обновляющейся водой или растворами солей, имеющими малую концентрацию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, либо если $\text{Ca}(\text{OH})_2$ связывается содержащимися в растворе веществами в прочные малорастворимые или малодиссоциирующие химические соединения (кальция).

Чем выше концентрация извести в порах цементного камня, тем выше скорость выщелачивания. Низкоосновные гидраты кальция имеют меньшую равновесную растворимость. Известь связывается, а основность понижается в тех случаях, когда в цемент вводятся активные кремнеземистые добавки, а при высоких температурах и кварцевый песок.

Таким образом, более стойкими против коррозии выщелачивания являются низкоосновные цементы (пуццолановые, шлакопесчаные, БКЗ, известковокремнеземистые).

Более агрессивными в смысле выщелачивания являются «мягкие» воды. Растворимость извести повышается в присутствии хлористого натрия. Значит минерализованные пластовые воды в принципе все агрессивны к цементному камню. Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ повышается с ростом температуры. Значит перечисленные условия требуют применения низкоосновных цементов.

Скорость выщелачивания в значительной степени зависит от коэффициента диффузии. Этому будет способствовать уменьшение относительного содержания жидкости затворения, добавки высокомолекулярных реагентов (гипан, К-4, КМЦ и др.).

Облегченные цементы менее стойки к выщелачиванию, за исключением тех, у которых в качестве облегчающего компонента использована какая-либо активная кремнеземистая добавка.

Магнезиальная коррозия

Если в окружающей цементный камень среде содержатся вещества, образующие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ малорастворимые соединения, то концентрация извести в ней будет поддерживаться на очень низком уровне.

Например, если в пластовых водах есть MgSO_4 , то он вступает во взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ по реакции:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ и гипс имеют очень низкую растворимость в воде. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ сам по себе представляет рыхлое аморфное вещество. Если подобный процесс будет продолжаться, то цементный камень разрушится. Это магниевая коррозия. Подобное действие, но более слабое, оказывает и хлористый магний.

Однако чаще всего процесс затухает по мере накопления $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в порах цементного камня. Причем накопление этих веществ происходит тем быстрее, а уплотнение пор тем выше, чем выше основность цемента. Кольматация пор приводит к замедлению проникновения агрессивного MgSO_4 .

Следовательно, стойкость вяжущего к этому виду коррозии понижается при введении активных минеральных добавок. В таких средах нельзя применять облегченные цементные растворы с минеральными добавками типа диатомит, опока, тремел, пемза).

Шлаковые цементы по магниевой стойкости мало уступают портландцементу. Дело в том, что при магниевом разложении шлаковых гидросиликатов образуется значительное количество кремнекислоты, отличающейся благодаря особой структуре повышенной плотностью. Она оказывает существенное кольматирующее действие. Однако и в этом случае целесообразно повышать основность шлака. Добавлять глину и активные минеральные вещества к шлаку в этом случае недопустимо.

Хлористый магний менее агрессивен, чем сернокислый, так как при обмене $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ образуется хорошо растворимое вещество CaCl_2 , благодаря которому сохраняется равновесная концентрация ионов Ca^{2+} .

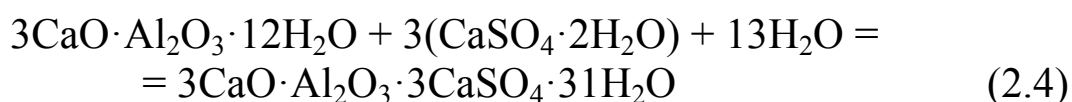
Углекислотная коррозия

В пластовых водах, как правило, присутствует то или иное количество углекислого газа. Он действует разрушающе, поскольку понижает содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$, окисляя ее сначала до CaCO_3 , которая малорастворима, что будет вызывать понижение основности гидратов цемента. При поступлении новых порций CO_2 CaCO_3 окисляется до бикарбоната $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, который хорошо растворим. При незначи-

тельной концентрации Ca^{2+} в водах процесс может затухнуть. Однако если кислота содержится в пластовом газе, то вследствие большой проникающей способности, диффузии и осмоса возможно быстрое разрушение камня.

Сульфатная коррозия

Это вид коррозии, который связан с образованием соединений кристаллизующихся с увеличением объема. Примером такой коррозии является взаимодействие с сульфатами кальция и натрия. Известно, что гидроалюминаты кальция могут присоединять гипс и образовывать гидросульфатоалюминат. Последний кристаллизуется с увеличением объема, что вызывает внутренние напряжения и разрушение цементного камня.



Однако не всегда наличие гидросульфатоалюмината кальция в цементном камне говорит о сульфатной коррозии. Только увеличение концентрации гидросульфатоалюмината говорит о происходящей сульфатоалюминатной коррозии.

Одним из методов борьбы с сульфатной коррозией является понижение содержания трехкальцевого алюмината (не более 5 %).

Наличие в пластовых водах хлоридов уменьшает отрицательное влияние сульфатов.

Сероводородная коррозия

Это один из распространенных на нефтяных и газовых месторождениях видов коррозии. При сероводородной коррозии наблюдается образование малорастворимых сульфидов кальция, алюминия и железа. Это приводит к понижению равновесной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что в свою очередь вызывает разрушение гидратов кальция.

Наиболее энергично образуется сульфид железа, поэтому для повышения стойкости против сероводородной коррозии следует ограничивать в цементах содержание оксидов железа, марганца и других тяжелых металлов. По отношению к цементному камню безвредны силикаты, карбонаты, щелочи и их соли. Однако сильные щелочи действуют на алюминаты.

Нефть и нефтепродукты не опасны, но если в них есть нафтеновые кислоты и сульфаты, то они также разрушают цементный камень.

Биологическая коррозия

Этот вид коррозии изучен мало. Однако в конечном итоге сводится к какому-либо химическому виду. Так, имеется много бактерий, которые выделяют углекислоту, что повлечет углекислотную коррозию. Некоторые бактерии могут окислять сульфаты сначала до сероводорода, а затем до серной кислоты. Отсюда и характер разрушения камня.

Электрохимическая и электроосмотическая коррозии

Источник – блуждающие токи (промышленные сети). Система: обсадная колонна, цементный камень, земля – является проводником. В этой системе всегда возможен перенос ионов, отсюда возможны и электрохимическая и электроосмотическая коррозии. Следует отметить, что цементные камни, бетоны (фундаменты) обладают, как правило, определенным электрическим потенциалом по отношению к земле.

Разрушение цементного камня может происходить под влиянием физических факторов (насыщение водой, попеременное замораживание и оттаивание, увлажнение и высыхание и т. п.), а также при химическом взаимодействии компонентов камня с агрессивными веществами, содержащимися в окружающей среде.

Морозостойкость цементного камня зависит от минерального состава клинкера, тонкости помола цемента и водопотребности, необходимой для получения укладываемой смеси. Тонкость помола может быть в пределах от 3000 до 4000 см²/г, при этом важное значение имеет наличие в цементе наряду с тонкими фракциями относительно крупных зерен, которые обеспечивают «клинкерный фонд» для самозалечивания дефектов, возникающих при попеременных воздействиях среды. Увеличение водопотребности цемента снижает морозостойкость цементного камня, так как при этом повышается его капиллярная пористость (вода в порах геля не переходит в лед даже при сильных морозах). Поэтому в морозостойких бетонах значение В/Ц (В/Ц – водоцементные отношения, т. е. пропорция воды и цемента в бетонной смеси), следует поддерживать не более 0,4–0,55.

Коррозия первого вида – разрушение цементного камня в результате растворения и вымывания некоторых его составных частей (коррозия выщелачивания). При действии воды на цементный камень

вначале растворяется и уносится водой свободный гидроксид кальция, образовавшийся при гидролизе, содержание которого в цементном камне через 1–3 мес. твердения достигает 10–15 %, а растворимость при обычных температурах – 1,3 г/л. После вымывания свободного гидроксида кальция и снижения его концентрации ниже 1,1 г/л начинается разложение гидросиликатов, а затем гидроалюминатов и гидроферритов кальция. В результате выщелачивания повышается пористость цементного камня и снижается его прочность. Процесс коррозии первого вида ускоряется, если на цементный камень действует мягкая вода или вода под напором.

Одной из мер ослабления коррозии выщелачивания является применение цемента с умеренным содержанием кальция и выдерживание бетонных изделий на воздухе для того, чтобы на их поверхности прошел процесс карбонизации и образовалась малорастворимая корка из CaCO_3 . Главным же средством борьбы с выщелачиванием гидроксида кальция является применение плотного бетона и введение в цемент активных минеральных добавок, связывающих Ca(OH)_2 в малорастворимое соединение – гидросиликат кальция.

Коррозия второго вида происходит при действии на цементный камень агрессивных веществ, которые, вступая во взаимодействие с составными частями цементного камня, образуют либо легкорастворимые и вымываемые водой соли, либо аморфные массы, не обладающие связующими свойствами (кислотная, магниезиальная коррозия, коррозия под влиянием некоторых органических веществ и т. п.).

Коррозия под действием органических кислот, как и неорганических, быстро разрушает цементный камень. Вредное влияние оказывают и масла, содержащие кислоты жирного ряда (льняное, хлопковое, рыбий жир и т. п.). Нефть, нефтяные продукты (керосин, бензин, мазут, нефтяные масла) не опасны для цементного бетона, если в них нет остатков кислот, но они легко проникают через бетон. Продукты разгонки каменноугольного дегтя, содержащие фенолы, оказывают агрессивное воздействие на бетон.

Коррозия возникает и под действием минеральных удобрений, особенно аммиачных (аммиачная селитра и сульфат аммония). Аммиачная селитра, состоящая в основном из NH_4NO_3 , действует на гидроксид кальция:



Образующийся нитрат кальция хорошо растворяется в воде и вымывается из бетона. Из фосфорных удобрений агрессивен суперфосфат, состоящий в основном из $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, гипса и содержащий небольшое количество свободной фосфорной кислоты.

Коррозия третьего вида объединяет процессы, при которых компоненты цементного камня, вступая во взаимодействие с агрессивной средой, образуют соединения, занимающие больший объем, чем исходные продукты реакции. Это вызывает появление внутренних напряжений в бетоне и его растрескивание. Характерной коррозией этого вида является сульфатная коррозия. Сульфаты, часто содержащиеся в природной и промышленных водах, вступают в обменную реакцию с гидроксидом кальция, образуя гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Разрушение цементного камня в этом случае вызывается кристаллизационным давлением кристаллов двуводного гипса (гипсовая коррозия). Такая коррозия происходит при значительных концентрациях сульфатов в воде.

2.3. Защита бетона и других материалов от коррозии

Защита бетона и других материалов от коррозии вызывает большие расходы. Например, при строительстве химических заводов на антикоррозионную защиту зданий и аппаратов расходуется около 10–15 % от общей стоимости строительства. Поэтому при строительстве зданий и сооружений необходимо прежде всего определить характер возможного действия среды на бетон, а затем разработать и осуществить нужные меры для предотвращения коррозии, которые в общем виде сводятся к следующему: 1) правильный выбор цемента, 2) изготовление особо плотного бетона, 3) применение защитных покрытий.

Защита строительных конструкций от биоповреждений предполагает проведение следующих мероприятий:

1) Эксплуатационно-профилактические:

- усиление вентиляции в целях понижения влажности воздуха и концентрации газов, способствующих развитию опасных микроорганизмов;
- герметизация с той же целью технологического оборудования;
- периодическая очистка и дезинфекция поверхности конструкций;
- нейтрализация агрессивных сред.

2) Конструктивные:

- придание поверхности конструкций формы, исключающей накопление на ней органических веществ, могущих служить пищей для микроорганизмов;

- устройство уклонов полов и отводящих лотков для сточных жидкостей.

3) Строительно-технологические:

- нанесение на бетонную поверхность лакокрасочных материалов;

- облицовка различными плитами;

- понижение проницаемости бетона;

- применение материалов, стойких к действию продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, преимущественно к кислотам.

Методы защиты цементного камня от коррозии разнообразны, но все они могут быть сведены в следующие группы:

- выбор надлежащего цемента;

- изготовление особо плотного бетона;

- применение защитных покрытий и облицовок, практически исключающих воздействие агрессивной среды на бетон.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Электрохимическая коррозия металлов – самопроизвольный процесс разрушения металлов в среде электролитов.

Процесс электрохимический, следовательно, реакция идет самопроизвольно в сторону образования продуктов реакции, когда энергия Гиббса системы уменьшается.

Свободная энергия Гиббса (или просто энергия Гиббса, или потенциал Гиббса, или термодинамический потенциал в узком смысле) – это величина, показывающая изменение энергии в ходе химической реакции и дающая таким образом ответ на вопрос о принципиальной возможности протекания химической реакции:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3.1)$$

Самопроизвольное протекание изобарно-изотермического процесса определяется двумя факторами: энтальпийным, связанным с уменьшением энтальпии системы (ΔH), и энтропийным $T\Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в системе вследствие роста ее энтропии. Разность этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой изобарно-изотермическим потенциалом или свободной энергией Гиббса (G , кДж).

Для электрохимических реакций изменение энергии Гиббса определяется по уравнению:

$$\Delta G = -n \cdot F, \quad (3.2)$$

где n – число участвующих электронов; $F = 96500$ Кл/моль·эquiv или 26,8 ч/моль·эquiv – число Фарадея.

$$\Delta \varphi = n \cdot F,$$

$\Delta \varphi$ – напряжение микрогальванопары $\Delta \varphi = \varphi_{\text{ок}}^0 - \varphi_{\text{вос}}^0$.

Если $\Delta \varphi > 0$, то $\Delta G < 0$, реакция идет самопроизвольно. Рассмотрим несколько примеров практического использования уравнения. Требуется определить, будет ли наблюдаться окисление железа в воде, содержащей кислород?



Полуреакция окисления железа:



имеет стандартный электродный потенциал $\varphi^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = -0,44 \text{ В}$.

Полуреакция восстановления кислорода:



$\varphi^0_{\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}} = 0,401 \text{ В}$.

Определим напряжение гальванопары данной реакции как разницу $\varphi^0_{\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}} - \varphi^0_{\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}} = 0,401 + 0,44 = 0,841 \text{ В}$.

Делаем вывод: $\Delta\varphi > 0$, значит, $\Delta G < 0$, т. е. железо, находясь в воде, содержащей кислород, самопроизвольно будет окисляться до гидроксида железа Fe^{2+} .

В общем случае, используя таблицу напряжения металлов, можно сделать вывод: все металлы, имеющие стандартный электродный потенциал, меньший, чем соответствующий окислитель, будут отдавать электроны и окисляться:



а окислитель принимать электроны и восстанавливаться, например:



Процессы, которые протекают при коррозии металлов, такие же, как и в гальванических элементах: наличие анодных и катодных процессов, наличие электролита, движение ионов в растворе электролита и электронов в металле.

Основным отличием электрохимической коррозии от процессов в гальваническом элементе является отсутствие внешней цепи.

Электроны при электрохимической коррозии не выходят из корродирующего металла, а движутся внутри металла.

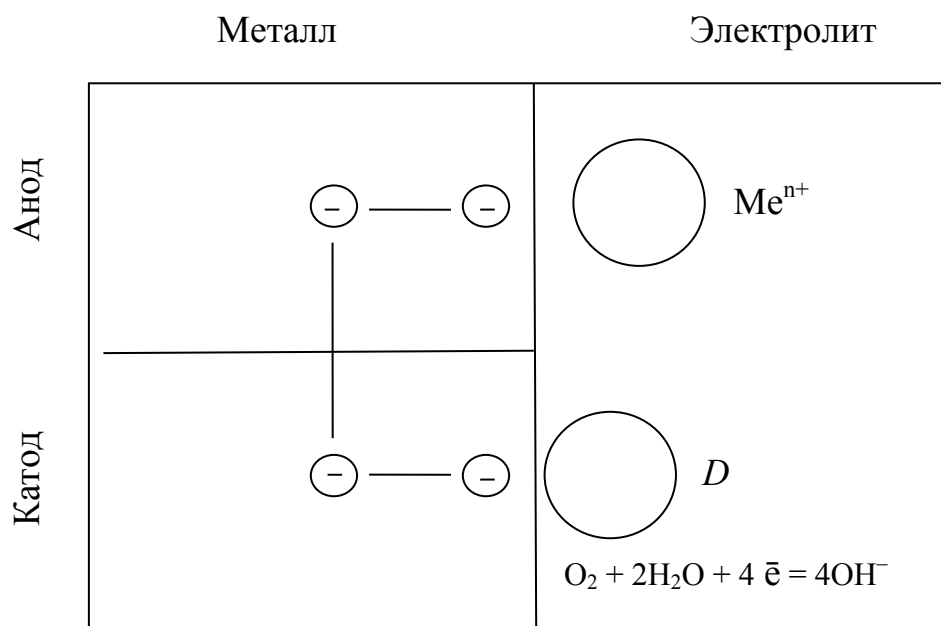
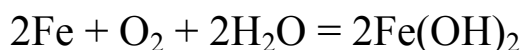
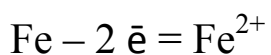


Рис. 3.1. Схема процессов при коррозии металлов:
D – деполяризатор (например, кислород)

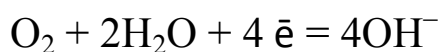
Коррозия металла в среде электролита протекает через несколько стадий:

1. Анодное окисление металла: $Me - ne^- = M^{n+}$.
2. Катодное восстановление окислителя (например кислорода):
 $O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} = 4OH^-$.
3. Движение ионов в растворе и электронов в металле, в результате образуются продукты коррозии:

на аноде



на катоде



и далее при избытке кислорода



При нагревании



При отсутствии одной из стадий электрохимической коррозии металла не наблюдается.

Зависимость от pH среды приведена на рис. 3.2, а, б.

O_2 <p style="text-align: right;">pH < 7</p>					$\uparrow \downarrow O_2$ <p style="text-align: right;">pH ≥ 7</p>				
$2H^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O$					$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$				
$\alpha\text{-Fe}$	Fe_3C	$\alpha\text{-Fe}$	Fe_3C	$\alpha\text{-Fe}$	$\alpha\text{-Fe}$	Fe_3C	$\alpha\text{-Fe}$	Fe_3C	$\alpha\text{-Fe}$
а					б				

Рис. 3.2. Водородная – а и кислородная – б деполяризация при коррозии железа

Основное отличие электрохимической коррозии от химической – постадийное протекание процесса через анодные и катодные реакции, только при контакте металла с раствором электролита, т. е. при наличии процесса «З».

Электролитами могут быть: морская вода, почвенная влага, вода из атмосферы, содержащая CO_2 , O_2 и другие примеси.

Окислителями могут быть: кислород атмосферы, ион H^+ в водных растворах электролитов, а также ионы Fe^{3+} , NO^{2-} , NO^{3-} .

При соприкосновении металла с электролитом на его поверхности возникает множество короткозамкнутых гальванических микроэлементов. Анодные участки растворяются (отдают электроны), а на катодах происходит захват электронов.

Поток электронов направлен от более активного металла (с меньшей величиной электродного потенциала), который корродирует.

Окислители, принимающие электроны у катода, называются катодными деполяризаторами.

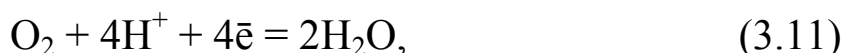
Катодными деполяризаторами служат:

а) ионы водорода H^+ (водородная деполяризация)



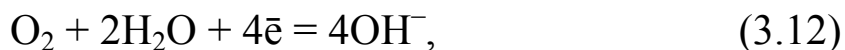
$\varphi_{2H^+/H_2}^0 = -0,059 \text{ В}$, если $pH < 7$,
 $\varphi_{2H^+/H_2}^0 = -0,41 \text{ В}$, если $pH = 7$;

б) кислород воздуха (кислородная деполяризация) для кислых растворов ($\text{pH} < 7$)



$$\varphi^0_{\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}} = 1,228 - 0,059 \text{ В.}$$

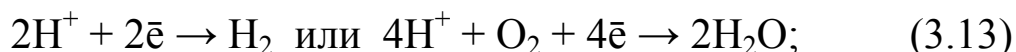
Для нейтральных растворов ($\text{pH} = 7$)



$$\varphi^0_{\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}} = +0,401 \text{ В}$$

Наиболее часто встречаются процессы:

а) в кислой среде $\text{pH} < 7$



б) в нейтральной или щелочной среде $\text{pH} \geq 7$



На основании значений стандартных электродных потенциалов металлов можно сделать выводы:

1. В нейтральных растворах электролитов, не содержащих кислород, водородной деполяризации могут подвергаться металлы от начала ряда, включая железо.

2. В кислых растворах электролитов кислородной деполяризации подвергаются металлы от начала ряда, включая серебро (при стандартных условиях).

3. В нейтральных и щелочных растворах кислородной деполяризации подвергаются металлы от начала ряда, включая медь.

3.1. Примеры электрохимической коррозии

Пример 1. Коррозия железа – следствие возникновения локального гальванического элемента при соприкосновении с медью. Среда кислая (например, серная кислота (см. рис. 3.3)).

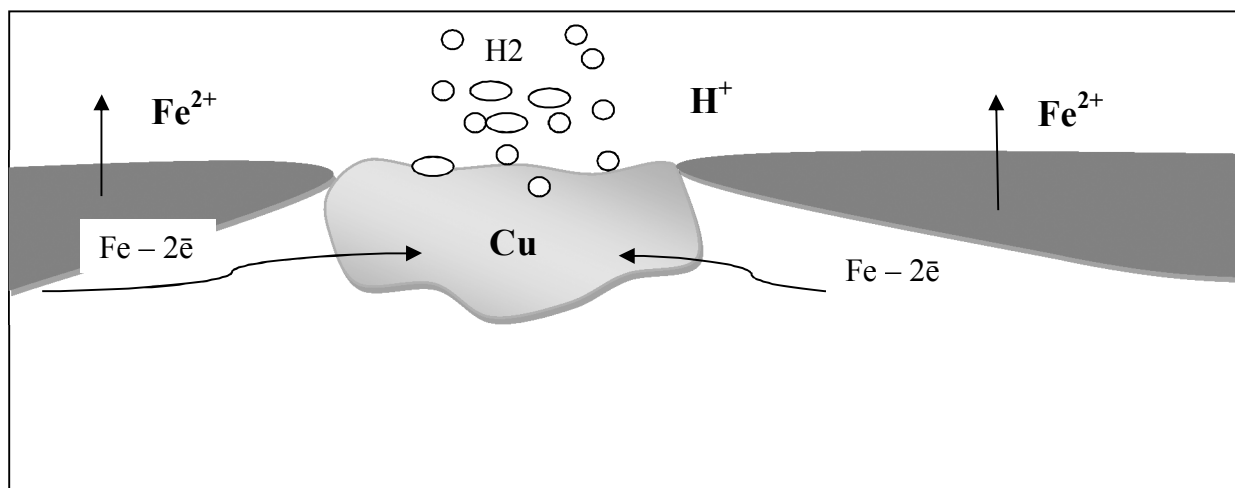


Рис. 3.3. Коррозия более активного металла (железа) в контакте с малоактивным (медь)

Решение:

а) Запишем схему образования гальванической пары
 (-) Fe | H₂SO₄ | Cu (+)

Стандартные электродные потенциалы.

Fe	$\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44
Cu	$\text{Cu} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+0,34
H ₂	$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$	0,00

У железа потенциал меньше → оно окисляется

б) запишем процесс окисления железа: $\text{Fe} - 2\bar{e} = \text{Fe}^{2+}$;

в) запишем процесс восстановления водорода: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$;

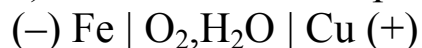
г) запишем продукты коррозии: $\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4$.

Пример 2. Коррозия железа в контакте с медью в воде, содержащей кислород.

Решение:

Железо более активный металл, чем медь: $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$, поэтому подвергается коррозии.

а) схема гальванопары, образующейся на поверхности железа:



б) процесс на аноде: $2\text{Fe} - 4\bar{e} = 2\text{Fe}^{2+}$;

в) процесс на катоде: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 4\text{OH}^-$;

г) продукты коррозии: $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ и далее:
 $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Пример 3. Какие металлы могут корродировать с кислородной деполяризацией в растворе с $\text{pH} = 7,0$ и давлением кислорода $p_{\text{O}_2} = 1,0$?

Решение:

По уравнению $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$,

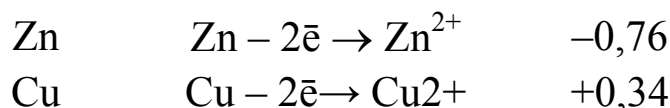
$$\varphi_{\text{O}_2/\text{O}_2}^{0,2-} = 1,228 - 0,059 \text{ В} = 0,817 \text{ В},$$

рассчитаем потенциал кислородного электрода.

Таким образом, в заданных условиях могут корродировать металлы, электродный потенциал которых меньше 0,817 В, например медь, железо, цинк и другие.

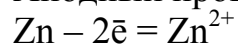
Пример 4. Как происходит коррозия цинка, находящегося в контакте с медью в нейтральном и кислом растворах? Составьте электронные уравнения анодного и катодного процессов. Каков состав продуктов коррозии?

Решение:

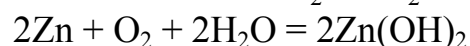
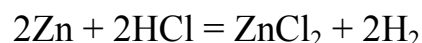
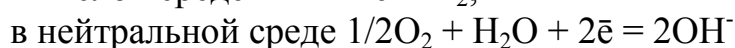
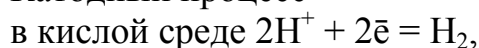


Цинк имеет более отрицательный потенциал (-0,76 В), чем медь (0,34 В), поэтому он является анодом, а медь – катодом.

Анодный процесс



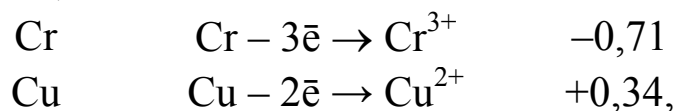
Катодный процесс



Так как ионы цинка Zn^{2+} с OH^- -группами образуют нерастворимый гидроксид, то продуктом коррозии будет $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

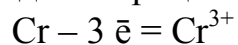
Пример 5. Составление схемы гальванического элемента, образующегося при коррозии металла. Хром находится в контакте с медью. Какой из металлов будет окисляться при коррозии в среде соляной кислоты? Составьте уравнения реакций и схему образующегося гальванического элемента.

Решение. Исходя из положения металлов в ряду стандартных электродных потенциалов



находим, что хром – более активный металл и в образующейся гальванопаре будет анодом; медь – катодом.

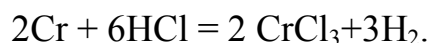
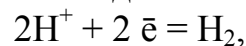
Анодный процесс (–)



Хромовый анод
растворяется

Катодный процесс (+)

на медном катоде в кислой среде



На медном катоде выделяется водород:

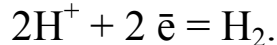
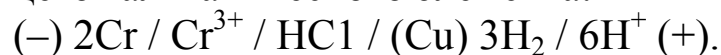
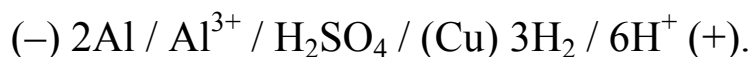


Схема работающего гальванического элемента:



Пример 6. Вычисление массы металла, окисляющегося при коррозии. При нарушении поверхностного слоя медного покрытия на алюминии вследствие работы гальванопары появится коррозия:



За 45 с работы этой гальванопары на катоде выделилось 0,09 г водорода (при н.у.). Какая масса алюминия растворилась за это время и какую силу тока дает эта гальванопара?

Решение. Максимальная сила тока, вырабатываемая гальваническим элементом, определяется соотношением:

$$I = mF / M, \quad (3.15)$$

где I – сила тока, А; m – масса растворившегося за 1 с вещества; F – постоянная Фарадея; M – молярная масса эквивалента вещества.

За 1 с на катоде выделяется $0,09 : 45 = 0,002$ г H_2 .

Гальванический элемент дает ток силой

$$I = (0,002 \cdot 96500) / 11,2 = 17,2 \text{ А.}$$

Молярная масса эквивалента алюминия равна $27 / 3 = 9$ г/моль. За 45 с растворилось следующее количество алюминия:

$$m_{Al} = (9 \cdot 17,2 \cdot 45) / 96500 = 0,072 \text{ г.}$$

3.2. Защита металлов от коррозии

Все методы защиты металлов от коррозии подразделяются на следующие группы:

- а) легирование металлов,
- б) создание защитных покрытий (металлических, не металлических),
- в) электрохимическая защита,
- г) измерение свойств коррозионной среды.

А. При легировании в состав сплава входят компоненты, вызывающие пассивирование металла. В качестве таких компонентов применяются хром, никель, вольфрам, кремний и другие. Применяются в основном для защиты от газовой коррозии.

Б. Защитные покрытия существуют двух типов:

- а) химические (лаки, краски),
- б) металлические.

Железо покрывают цинком, оловом, никелем, хромом. Все металлические покрытия подразделяются на:

- а) катодные покрытия,
- б) анодные покрытия.

Катодные покрытия

К катодным покрытиям относятся покрытия, потенциалы которых в данной среде имеют более положительное значение, чем потенциал основного металла. В качестве катодных покрытий на стали применяют медь, никель, серебро, но наиболее технологично покрытие железа оловом. Однако в местах, где покрытия повреждаются, при наличии влаги происходит электрохимическая коррозия железа.

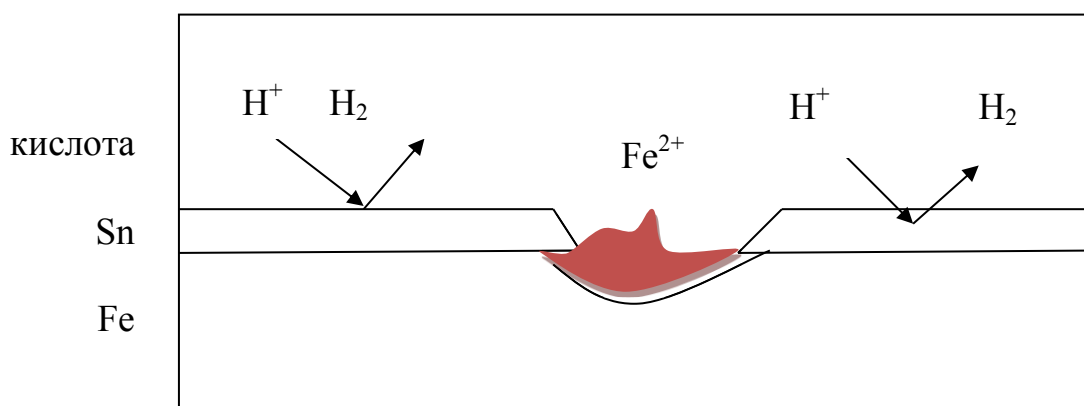


Рис. 3.4. Катодная защита металлов

Рассмотрим процессы коррозии в случае катодного покрытия. Обратимся к табл. 3.1 электродных потенциалов.

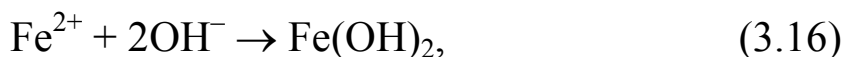
$\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$, т. е. $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 < \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0$.

Железо, как более активный металл отдает свои электроны олову и превращается в заряженные ионы, т. е. окисляется: $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$.

Олово выступает проводником электронов и на поверхности, в зависимости от состава среды, могут идти процессы:

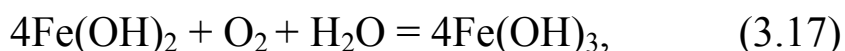
- а) водородная деполяризация;
- б) кислородная деполяризация.

Ионы железа переходят в раствор, где соединяются с ионами гидроксида



$\text{Fe}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{O}$ при нагревании.

Гидроксид железа Fe^{2+} окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа Fe^{3+} :



$2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ при нагревании разлагается с образованием оксида железа Fe (III).

Следовательно, катодные покрытия могут защищать металл от коррозии лишь при отсутствии пор и повреждений покрытия.

Анодные покрытия

Анодные покрытия имеют более отрицательный потенциал, чем потенциал основного металла. Так, в случае, если железо покрыто цинком, при нарушении целостности покрытия анодом выступает цинк ($\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ В}$), а катодом – железо ($\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$).

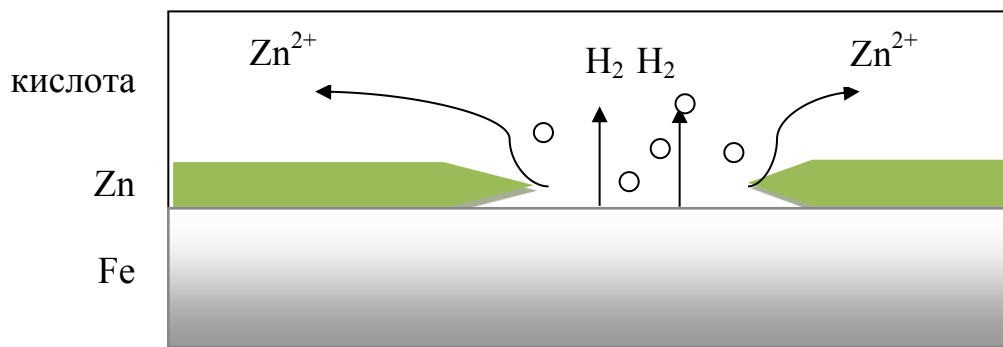
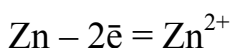


Рис. 3.5. Анодная защита металлов

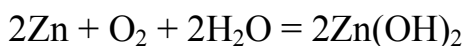
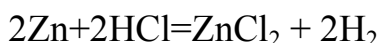
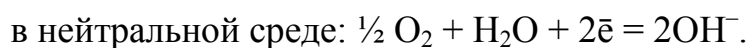
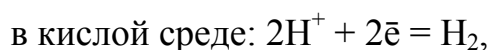
Схема коррозионной гальванопары: $(-) \text{Zn} \mid \text{среда} \mid \text{Fe} (+)$.

На цинковой пластине происходит окисление цинка: $\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

Анодный процесс:



Катодный процесс



На железной пластине наблюдается либо восстановление ионов водорода (водородная деполяризация), либо восстановление кислорода (кислородная деполяризация).

Электрохимическая защита

Электрохимическая защита основана на торможении анодных или катодных реакций коррозионного процесса. Электрохимическая защита осуществляется присоединением к защищаемой конструкции металла с более отрицательным значением электродного потенциала – протектора, также катодной и анодной поляризацией за счет приложенного извне тока. Катодная поляризация используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов, кабелей, подводных лодок и оборудования химических производств.

Электрохимическая защита подразделяется на:

- а) протекторную,
- б) катодную.

При протекторной защите к изделию, подвергающемуся электрохимической коррозии, подключают металл-протектор из более активного металла.



Рис. 3.6. Схема протекторной защиты

Рассмотрим работу протектора. Допустим, по технологии деталь, сделанная из железа, находится в контакте с медью в среде, содержащей окислитель. Для защиты железа от коррозии применяют протектор – более активный металл, чем железо, например цинк. Цинковая пластина закрепляется в непосредственной близости от контакта железо-медь (рис. 3.7).

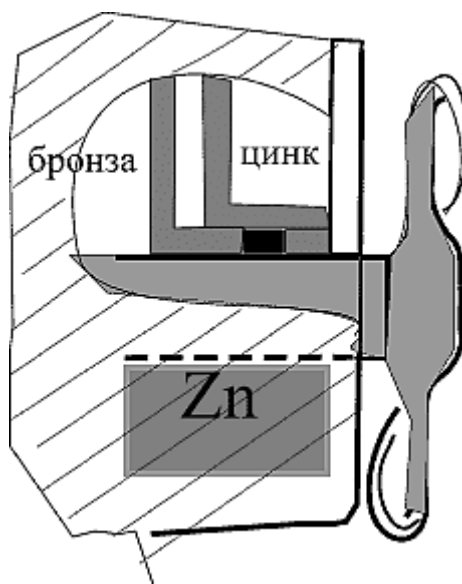


Рис. 3.7. Схема крепления

Запишем схему гальванического элемента и процесс на аноде: $(-) \text{Zn} \mid \text{агрессивная среда} \mid \text{Cu} (+)$; на аноде: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$.

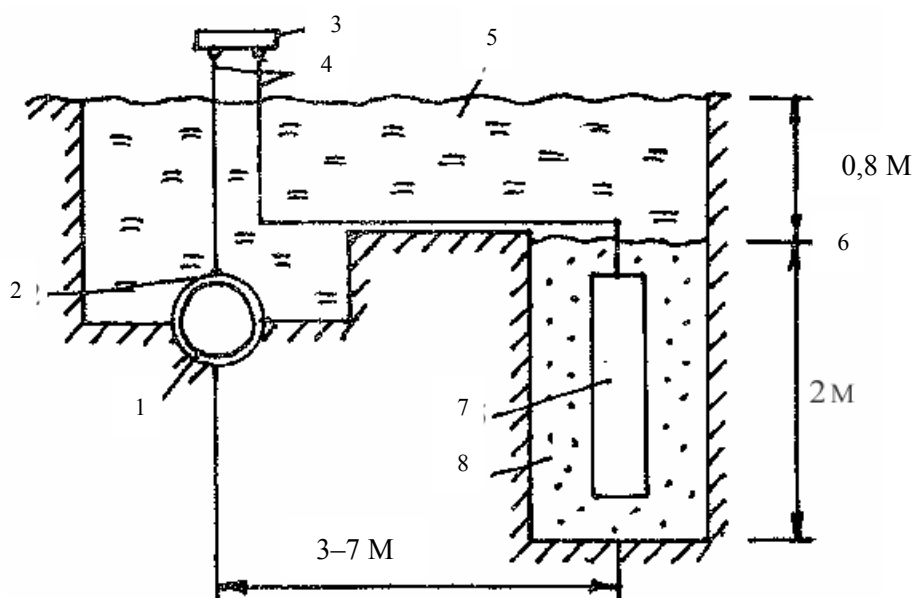


Рис. 3.8. Протекторная защита:

1 – трубопровод; 2 – контакт трубопровода; 3 – опознавательный знак или КИК;
 4 – соединительный кабель; 5 – грунт; 6 – контур протектора;
 7 – протектор; 8 – заполнитель

При катодной защите (рис. 3.8) конструкция подключается к отрицательному полюсу внешнего источника тока. Положительный полюс источника замыкается на землю через стальной электрод. При коррозии вспомогательный электрод (анод) растворяется, на защищаемом сооружении (катоде) выделяется водород (рис. 3.9).

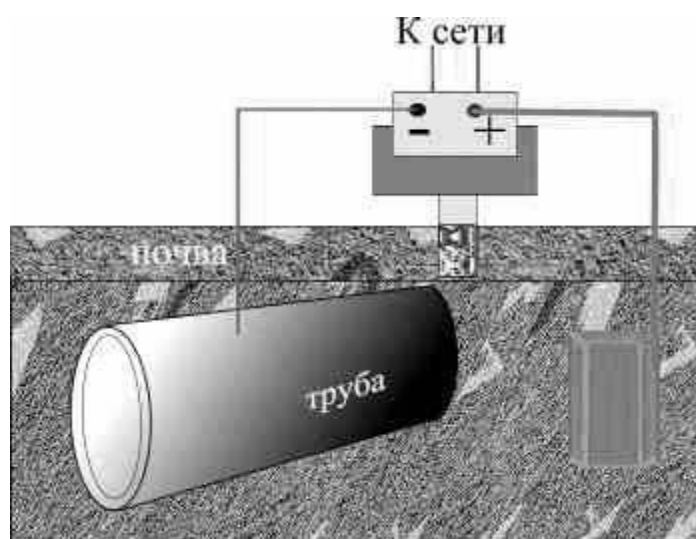


Рис. 3.9. Схема катодной защиты с применением электрического тока

Таблица 3.1

Стандартные электродные потенциалы некоторых элементов

Элементы	Процесс на аноде	В
Li	$\text{Li} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}^+$	-3,02
K	$\text{K} - \text{e}^- \rightarrow \text{K}^+$	-2,92
Ba	$\text{Ba} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}^+$	-2,92
Sr	$\text{Sr} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sr}^{2+}$	-2,89
Ca	$\text{Ca} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}^{2+}$	-2,87
Mg	$\text{Mg} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}^{2+}$	-2,34
Al	$\text{Al} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}^{3+}$	-1,67
Mn	$\text{Mn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	-1,05
Zn	$\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^{2+}$	-0,76
Cr	$\text{Cr} - 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	-0,71
Fe	$\text{Fe} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44
Co	$\text{Co} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	-0,28
Ni	$\text{Ni} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+}$	-0,25
Sn	$\text{Sn} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	-0,14
Pb	$\text{Pb} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	-0,13
H ₂	$\text{H}_2 - 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}^+$	0,00
Cu	$\text{Cu} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$	+0,34
Ag	$\text{Ag} - \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	+0,8
Au	$\text{Au} - \text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+$	+1,68
I ₂	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,53
O ₂	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,35
O ₂	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,401

4. КОРРОЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ

Эффективным способом оценки коррозионного состояния оборудования (на стадиях его проектирования, эксплуатации, реновации) является коррозионный мониторинг – система наблюдений и прогнозирования коррозионного состояния объекта с целью получения своевременной информации о его возможных коррозионных отказах.

«Жизненный цикл» любого аппарата или конструкции включает четыре стадии: проектирование, изготовление, эксплуатация, реновация (реконструкция, ремонт).

К настоящему времени ученые и практики уже подошли к разработке физико-химической модели сопротивляемости разрушению конструкций, эксплуатируемых в условиях воздействия экологических и коррозионно-опасных сред.

На стадиях проектирования мониторинг заключается в правильности выбора конструкционных материалов с учетом особенностей их эксплуатации и расчета долговечности конструкции. На стадии эксплуатации мониторинг заключается в периодической диагностике коррозионного состояния оборудования. Регламент мониторинга определяется условиями эксплуатации диагностируемой системы.

При коррозионном мониторинге на стадии эксплуатации оборудования используются такие методы непрерывного (или периодического) контроля его состояния, как: визуальный осмотр, осмотр труднодоступных участков оборудования при помощи телеметрических систем; определение технологических свойств коррозионной среды (окислительно-восстановительного потенциала, наличия продуктов растворения элементов металлической конструкции, изменения концентрации коррозионно-активных агентов и др.); определение потенциала металла; определение скорости коррозии образцов-свидетелей; определение электрического сопротивления образцов-свидетелей; ультразвуковая, магнитометрическая и акустическая дефектоскопия.

Мониторинг на стадии реновации включает контроль технических решений по конструкционным и восстановительным работам и прогнозирование его дальнейшей эксплуатации с учетом этих работ.

Разнообразие коррозионных процессов и явлений, происходящих на предприятии свидетельствует о необходимости их систематизации.

4.1. Влияние значений pH воды

Значение pH воды является одним из важнейших параметров, определяющих скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей. Известна зависимость между значением pH и скоростью общей коррозии этих сталей в аэрированной воде при комнатной температуре (рис. 4.1) [1, 2]. Форма этой кривой зависит от состава железно-оксидной пленки, покрывающей металл в процессе коррозии.

Резкое уменьшение скорости коррозии при $\text{pH} > 10$ связывается с образованием на стали защитных гидроксидных пленок железа [1]. Необходимо отметить, что эти данные получены для растворов, постоянно контактирующих с кислородом воздуха. В этом случае содержание O_2 в растворе определяется ее температурой. Например, в воде системы шлакопроводов и желобов содержание O_2 при температуре 60°C составляет 4,7 мг/кг.

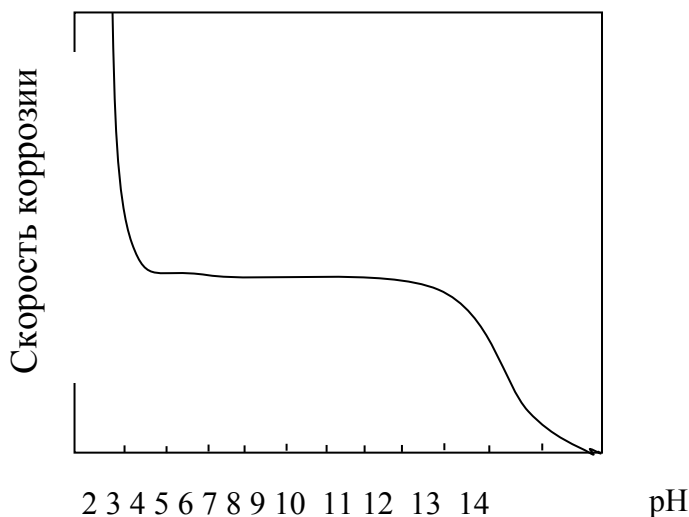


Рис. 4.1. Влияние pH на скорость общей коррозии углеродистых сталей в аэрированной воде при 25°C

Существенно, что значение pH влияет не только на скорость коррозии, но и на ее локализацию. В ранних работах ВТИ было показано [3], что при повышении pH аэрированной воды с 7 до 9–9,5 возможен переход от равномерной коррозии к локальной. Аналогичные данные были получены и за рубежом [4]. Повреждение

трубопроводов сетей связано с локальной коррозией, поэтому вышеприведенные данные были причиной осторожного отношения специалистов к повышению pH воды.

Проведенные анализы воды в трубопроводах на предприятиях горнодобывающего комплекса и их источников позволят получить достаточно детальную статистическую информацию о влиянии на внутреннюю коррозию и повреждаемость трубопроводов значения pH растворов в пределах 6,2–10,8. Из полученной информации по объектам были произведены выборки повреждаемости оборудования со значениями pH воды в следующих диапазонах: менее 7,0; 8,3–9,25 и более 9,25. Использовались усредненные данные за трехлетний период эксплуатации (табл. 4.1). Как видно из табл. 4.1, увеличение pH более 9,25 резко влияет на повреждаемость сетей и оборудования.

Обращает на себя внимание резкое увеличение разности содержания железа в воде (ΔFe) в различных диапазонах изменения pH. Увеличение ΔFe при переходе от наиболее высокого диапазона значений pH к среднему (8,3–9,25) может быть связано с интенсификацией язвенной коррозии и соответственно повреждаемости. Резкое увеличение ΔFe при переходе к нижнему диапазону значений pH при малом изменении повреждаемости объясняется возрастанием скорости равномерной коррозии стали.

Таблица 4.1

Влияние pH сетевой воды на удельную повреждаемость трубопроводов (выборка объектов с содержанием O_2 в воде < 50 мкг/кг)

Параметр	Усредненные по выборке параметры для объектов, имеющих pH сетевой воды		
	>9,25	8,3–9,25	< 8,3
Удельная повреждаемость от внутренней коррозии, повр./ (км·год)	0,0134	0,0935	0,0949
Разность между содержанием железа в сетевой и подпиточной воде, мкг/кг	113	244	660
Содержание хлоридов, мг/кг	39,4	37,5	20,3
Содержание сульфатов, мг/кг	77,5	53,0	56,1
Общая щелочность, мг·экв/кг	1,5	2,2	1,7
Количество объектов в выборке	3	5	2

Таким образом, повышение pH сетевой воды более 9,25 при прочих равных условиях обеспечивает резкое (примерно в 7 раз) снижение повреждаемости трубопроводов от внутренней коррозии [5].

Значение pH сетевой воды определяет и характер внутренней коррозии в трубопроводах. При pH более 9,25 коррозия в основном локальная, но интенсивность ее очень мала; при pH менее 9,25 возрастает скорость общей коррозии, а скорость локальной коррозии по сравнению с более высоким диапазоном значений pH увеличивается почти в 7 раз; снижение pH до уровня менее 8,3 еще более усиливает равномерную коррозию стали и резко увеличивает содержание железа в сетевой воде, что является одной из причин интенсивного железооксидного накипеобразования в трубах и оборудовании (скорость локальной коррозии также несколько возрастает).

4.2. Влияние содержания сульфатов и хлоридов

Содержание в воде анионов-активаторов (сульфатов, хлоридов) является одним из наиболее важных факторов, определяющих интенсивность локальной коррозии металла. Попытка выявить зависимость «концентрации аниона – повреждаемость» по всему массиву данных проведенного опроса не дала результата. Поэтому влияние хлоридов и сульфатов рассматривалось с учетом значения pH воды [6].

Были произведены выборки, включающие объекты (трубопроводы, шлакопроводы) с повреждаемостью менее 0,01; 0,01–0,059; 0,06–0,25 и более 0,25 повр./ (км год) с учетом приведенных выше диапазонов значений pH. Полученные данные показывают (см. табл. 4.2), что при pH сетевой воды более 9,25 прослеживается увеличение повреждаемости с ростом содержания в воде сульфатов. При более низких pH такой зависимости нет.

Аналогичные выборки были произведены для транспортирующих воду объектов с содержанием O_2 30–50 мкг/кг. Статистическая обработка этих выборок дала аналогичные зависимости влияния хлоридов и сульфатов на повреждаемость, несмотря на значительное уменьшение количества объектов в выборках и соответственно их меньшую представительность. Для более грубой оценки влияния хлоридов и сульфатов были произведены укрепленные выборки по диапазонам повреждаемости 0–0,0599 и >0,06 повр./ (км·год) (см. табл. 4.2). При укреплении

диапазонов была получена корреляция между содержанием в воде сульфатов или суммарным содержанием хлоридов и сульфатов и повреждаемостью трубопроводов.

Таблица 4.2

Влияние содержания сульфатов и хлоридов в воде на повреждаемость сети от внутренней коррозии

Анион-активатор, мг/кг	Усредненная по выборке концентрация аниона в воде для объектов с удельной повреждаемостью, повр. / (км·год)			
	< 0,01	0,01–0,059	0,06–0,25	> 0,25
Для объектов с рН < 8,3				
Сульфаты	56,4	26,4	59,0	48,0
Хлориды	28,6	8,3	16,3	16,7
Суммарное содержание сульфатов и хлоридов	85,0	34,7	75,3	64,7
Для объектов с рН = 8,3-9,25				
Сульфаты	43,4	66,4	117,6	41,4
Хлориды	37,6	32,1	46,3	16,7
Суммарное содержание сульфатов и хлоридов	81,0	98,5	163,9	58,1
Для объектов с рН > 9,25				
Сульфаты	56,1	114,8	127,0	–
Хлориды	73,1	78,3	15,0	–
Суммарное содержание сульфатов и хлоридов	129,2	193,1	142,0	–

Таблица 4.3

Влияние содержания сульфатов и хлоридов в воде на удельную повреждаемость трубопроводов (при укрупнении диапазонов повреждаемости)

Анион-активатор, мг/кг	Усредненная по выборке концентрация аниона в воде для объектов с удельной повреждаемостью, повр. / (км·год)	
	< 0,6	≥ 0,6
Для объектов с рН < 8,3		
Сульфаты	39,0	57,6
Хлориды	17,5	16,3
Суммарное содержание сульфатов и хлоридов	56,5	73,9
Для объектов с рН = 8,3–9,25		
Сульфаты	48,0	72,5
Хлориды	40,0	29,6
Суммарное содержание сульфатов и хлоридов	88,0	102,1

Влияние содержания хлоридов на повреждаемость не обнаружено. Аналогичные данные о влиянии сульфатов и хлоридов были получены при выборках объектов с ограничением по содержанию кислорода в водной среде.

4.3. Питтинговая коррозия

К питтинговой коррозии склонно подавляющее большинство изделий из металлов и конструкционных материалов на их основе. Как правило, питтинговая коррозия возникает в растворах солей, в охлаждающих системах оборудования металлургических производств, в системах оборотного водоснабжения химических и металлургических предприятий (рис. 4.2).



Рис. 4.2. Точечная (питтинговая) коррозия

Термин «питтинг» принят для описания как точечной коррозии, так и специфических коррозионных поражений, обнаруженных при обследовании водопроводов оборотного водоснабжения.

Поскольку температура, кислотность, химический состав раствора (воды) оборотного цикла (см. табл. 4.4) различны, то и форма питтинговой коррозии различна.

Таблица 4.4

**Результаты аналитического контроля состава воды
оборотного цикла по точкам отбора**

Точка отбора	pH	Взвеш. в-ва	Fe	Zn	Cu	Ca	Mg	Жесткость	SO ₄ ²⁻	Сухой остаток
1	7,16	1592,0	197,1	144,0	19,02	601,2	97,28	38,0	2182,9	4087,0
2	6,51	1498,0	166,8	137,7	16,8	681,36	133,76	45,0	2350,8	4134,0
3	6,05	1312,0	158,5	124,95	14,98	641,28	145,92	44,0	2476,7	4280,0
4	5,83	1304,0	176,1	134,45	17,03	2434,7	170,24	46,0	2434,7	4419,0

Выводы по табл. 4.4:

1. Снижение концентрации взвешенных веществ во втором прудке на 12,4 %.
2. Происходит увеличение массовой концентрации железа в конечной точке (после сгустителя ОФ) по сравнению с концентрацией на выходе из второго прудка – 5,3 %, меди – на 1,4 %, магния – на 21,4 %. Снижение массовой концентрации цинка – на 2,4 %.
3. Происходит увеличение минерализации (сухой остаток) на 6,5 %; массовой концентрации кальция – на 72,0 %; жесткости на 2,2 %.
4. Происходит увеличение концентрации ионов SO₄²⁻ на 3,4 %.
5. Расположение точек отбора.

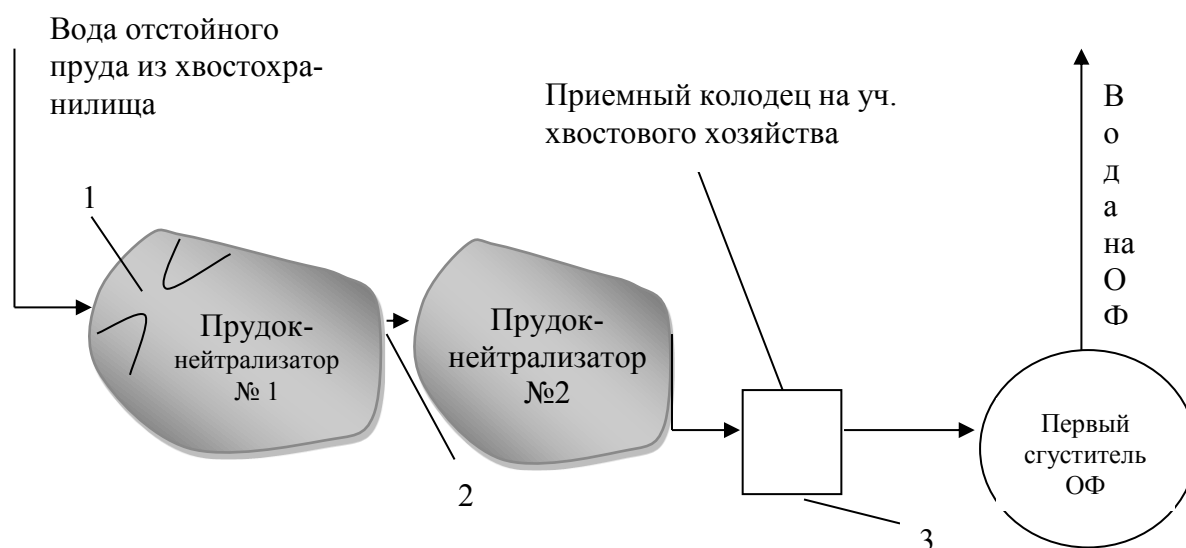


Рис. 4.3. Схема оборота воды

Наименование точек отбора:

- 1 – вход в прудок-нейтрализатор №1;
- 2 – выход из прудка-нейтрализатора №2;
- 3 – приемный колодец на участке хвостового хозяйства;
- 4 – выход из 1-го сгустителя на ОФ.

На металле наблюдались питтинги ограненные (кристаллографические) и питтинги неправильной формы (анизотропно растущие в различно-ориентированных зернах металла). Форма кристаллографических питтингов соответствует правильным пирамидам, призмам, сложным многогранникам, как правило, ограниченными низкоиндексными плоскостями кристаллической решетки, образовавшимися на начальных стадиях зарождения питтингов.

Крупные (полусферические) питтинги возникают в результате слияния множества более мелких кристаллографических.

Протеканию питтинговой коррозии на поверхности металла способствовал ряд условий:

- развитию питтинга способствуют дефекты пассивирующей пленки (структурные неоднородности, посторонние включения, поры). Особенно уязвимы для питтинга ребра, риски, границы покрытий;

- в растворе должны одновременно присутствовать активаторы питтинговой коррозии и пассиваторы металла.

Стимуляторами питтинговой коррозии металлов в водных средах являются ионы Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SO_4^{2-} . Анионы-активаторы в тех или иных количествах присутствуют в подавляющем большинстве природных и технологических сред, в которых эксплуатируется металлургическое оборудование и конструкции.

Относительная эффективность действия анионов-активаторов располагается в ряду $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$. Однако в зависимости от конкретных условий (температуры среды, концентрации аниона-активатора, природы металла) она может изменяться.

Основными требованиями к анионам-активаторам должны быть их высокая адсорбируемость на поверхности металла и способность образовывать с компонентами металла растворимые комплексы.

В качестве пассиваторов металла выступают различные анионы, как правило, содержащие кислород (OH^- , NO_3^- , SO_4^- , ClO_4^-). Но наиболее универсальным пассиватором является вода. Образование питтингов протекает по электрохимическому механизму.

Электрохимическими критериями питтингостойкости металлов являются граничные потенциалы питтинговой коррозии – питтингообразования – $E_{\text{по}}$, репассивации – $E_{\text{рп}}$ и критический потенциал – $E_{\text{кр}}$.

Потенциал питтингообразования $E_{\text{по}}$ характеризует нарушение пассивного состояния. Он является наименьшим потенциалом, при

достижении которого начинается стабильный процесс образования питтингов.

Потенциал репассивирования E_{rp} характеризует переход из области образования питтингов в пассивное состояние.

Для данной системы металл/раствор существует определенный критический потенциал $E_{кр}$, разграничивающий области устойчивого пассивного состояния (отрицательное $E_{кр}$) и области питтинговой коррозии (положительное $E_{кр}$). При сколь угодно долгом пребывании металла в области потенциалов, меньших $E_{кр}$, металл будет сохранять пассивное состояние, не подвергаясь питтинговой коррозии. Длительность пребывания металла в квазипассивном состоянии при потенциалах, больших $E_{кр}$, определяется разностью между фактическим потенциалом металла E и величиной $E_{кр}$. Чем она больше, тем скорее произойдет нарушение пассивности и на поверхности металла разовьется питтинг, т. е. тем меньше будет $\tau_{инд}$.

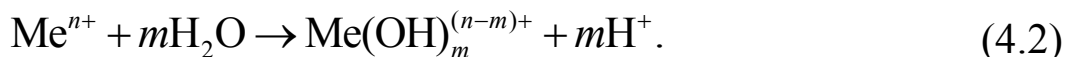
Потенциалы E_{rp} и $E_{кр}$ практически не зависят от исходного состояния металлической поверхности (степени окисленности, шероховатости и т. д.). Их можно рассматривать как объективную характеристику коррозионной системы металл–раствор, определяемую физико-химическими параметрами обеих составляющих. Потенциал $E_{по}$, напротив, чувствителен к состоянию поверхности металла, условиям аэрации, небольшим колебаниям температуры и состава раствора, т. е. не является объективной характеристикой питтингостойкости металла, но может служить косвенной характеристикой величины $\tau_{инд}$.

Основными практическими критериями питтингостойкости металлических материалов являются базисы питтингостойкости $\Delta E_{пк}$, $\Delta E_{по}$, и ΔE_{rp} , определяемые как разность между граничными потенциалами питтинговой коррозии ($E_{пк}$, $E_{по}$, и E_{rp}) и потенциалом свободной коррозии $E_{кор}$ металла.

Базисы питтингостойкости $\Delta E_{пк}$ и ΔE_{rp} являются наиболее надежной характеристикой склонности металла к питтинговой коррозии. Чем они больше, тем меньше вероятность возникновения стабильных питтингов. Базис питтингостойкости $\Delta E_{по}$ является дополнительным.

Условия растворения металла в полости питтинга существенно отличаются от наблюдаемых на поверхности металла. Внутрититтинговый раствор обогащен анионом-активатором, имеет пониженную, по сравнению с объемной, кислотность и, в ряде случаев, обезвожен. Это обеспечивается миграционным подводом

анионов-активаторов, затрудненным диффузионным отводом продуктов растворения из полости питтинга и гидролизом солей растворяющихся металлов, протекающим по реакциям:



Константа равновесия реакции равна:

$$K = \frac{[\text{Me}(\text{OH})_m^{(n-m)+}] \cdot [\text{H}^+]^m}{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^m}. \quad (4.3)$$

С другой стороны, величину K можно определить из стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K. \quad (4.4)$$

Подставляя в (4.3) выражения (4.2), (4.1) и величину K , можно определить $[\text{H}^+]$ кислотность образующегося в питтинге раствора.

pH внутрипиттингового раствора зависит от материала, подвергающегося питтинговой коррозии. Для сталей расчетные и измеренные (путем замораживания и последующего определения pH) кислотности внутрипиттинговых растворов составляют от $\sim 3,5$ до 0.

Основной причиной возникновения питтингов является дефектность (неоднородность) структуры реальных металлических материалов. Облегчение зарождения питтингов сульфидными включениями вызвано отсутствием защитных покрытий и образованием микрощелей на границе металл/сульфидное включение.

4.4. Язвенная коррозия

Язвенная коррозия по характеру своего развития очень напоминает ПК, однако локализация коррозионного процесса при этом менее острая, а диаметр очагов язвенной коррозии гораздо больше, чем при ПК. Диаметр язв, как правило, существенно больше их глубины. Язвенной коррозии подвержены водоводы оборотной воды обогатительной фабрики, сточных вод сернокислого производства и теплоэнергетическое оборудование.

Стойкость углеродистых и низколегированных сталей против язвенной коррозии в значительной степени зависит от их структурных и структурно-фазовых составляющих. Резкое снижение стойкости сталей против язвенной коррозии происходит при выделении в их структуре сульфидных неметаллических включений на основе кальция. Существенно меньшую и имеющую практическое значение только для углеродистых сталей опасность представляют включения сульфида марганца. Для сталей с ферритно-перлитной структурой склонность к язвенной коррозии возрастает при образовании непрерывной сетки тонкодисперсных перлитных выделений.

При коррозии в нейтральном растворе локальная среда в микрозазоре, оставленном растворяющейся ферритной пластиной, подкисляется, скорость растворения феррита еще более возрастает. Чем тоньше пластины в перлитовой колонии, тем быстрее закисляется среда в первых образовавшихся зазорах и тем выше скорость дальнейшего растворения ферритных пластин. Скорость же растворения феррита матрицы металла при этом будет оставаться неизменной. Потерявшие связь с металлом цементитные пластины выкрашиваются, образуя коррозионные язвы. Рассмотренный механизм имеет общие черты с питтинговой и щелевой коррозией, поскольку локальное подкисление раствора стимулирует коррозионный процесс. Видна общность с межкристаллитной коррозией, поскольку в обоих процессах происходит вытравливание карбитной фазы, потерявшей связь с металлической матрицей.

Язвенная коррозия на внутренней поверхности труб в местах приварки опор объясняется следующими причинами. Термическое влияние сварки приводит к тому, что оксидная пленка на внутренней поверхности трубы напротив шва уплотняется и в целом становится более защитной, чем вне зоны термического влияния.

В то же время резкий нагрев и последующее охлаждение места приварки вследствие различия коэффициентов теплового расширения металла и его оксидов создает в пленке внутренние напряжения [1], вызывающие ее растрескивание. В возникающих коррозионных элементах поверхность с плотной оксидной пленкой становится катодом, а участки металла в ее дефектах – анодами. Нагрузки на металл в местах приварки опор усиливают деформацию нагреваемого металла. Поэтому совмещение термического влияния сварки с

механическими нагрузками значительно ускоряет зарождение и развитие язвенной коррозии в местах приварки опор.

Конструкция опор, где при наличии неоднородности внутренней поверхности, вызываемой сваркой, могут возникать значительные нерасчетные механические напряжения, является коррозионно-опасной. Для предотвращения внутренней коррозии трубопроводов в месте приварки скользящих опор необходимо применение конструкции без сварки. В связи с этим при реконструкции и перекладке трубопроводов необходимо устанавливать скользящие опоры, в конструкции которых не применяется приварка опоры к трубопроводу.

Эта конструкция несколько отличается от стандартной [7]. Необходимо отметить, что конструкция опор трубопроводов (как неподвижных, так и скользящих) в западных странах не содержит сварных соединений и все усилия от трубопровода к опоре передаются через стяжные конструкции («хомуты»). Эти конструкции скользящих опор предусматривают минимизацию осевых усилий, возникающих из-за трения. Для этого применяются роликовые (катковые) опоры, в которых оси катков опираются на подшипниковые конструкции или скользящие опоры, где трущиеся поверхности покрыты тефлоном.

4.5. Щелевая коррозия

Щелевая коррозия возникает в тех случаях, если конструкция содержит узкие щели, зазоры, застойные места, или если металлический материал обладает технологическими дефектами типа микрощелей или микротрещин. Часто началом щелевой коррозии является развитие в указанных дефектах коррозионных питтингов. Интенсификации щелевой коррозии способствует изменение свойств раствора в щелях и зазорах – с течением времени он подкисляется, становится более концентрированным по агрессивным анионам.

Если коррозионный процесс на основной поверхности изделия протекает с кислородной деполяризацией, то вследствие диффузионных затруднений доставки кислорода в места щелей и зазоров раствор в них будет обеднен кислородом. Это особенно важно для случая коррозии оборудования, находящегося в пассивном состоянии, например, для коррозии оборудования химической промышленности. Снижение скорости катодной реакции вследствие уменьшения концентрации кислорода в растворе может привести к

переводу металла в активное состояние, т. е. к резкому (на несколько порядков величины) возрастанию скорости его растворения (см. рис. 4.3).

Склонность к щелевой коррозии снижается с увеличением степени легированности сталей, однако, как и в случае питтинговой коррозии, стали одного марочного состава могут обладать резко различной стойкостью против рассматриваемого вида локальной коррозии. Наиболее стойкими материалами являются суперсплавы, содержащие повышенные количества хрома, никеля и молибдена, а также сплавы на основе никеля.



Рис. 4.4. Щелевая коррозия

Этому виду коррозии подвержены многие металлы, а в особенности нержавеющая сталь. «Щель» в данном случае – это пространство под всевозможными отложениями (песка, ила), под пластиковыми шайбами, фетровыми прокладками и т. д. – откуда попавшая влага не может найти выход. В «щели» влага практически лишена кислорода, и нержавеющая сталь теряет свои свойства.

4.6. Сплошная коррозия

Коррозия называется сплошной, если она охватывает всю поверхность металла. Сплошная коррозия может быть равномерной, если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, и неравномерной, когда скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности (рис. 4.5, 4.6). Равномерная коррозия наблюдается, например, при коррозии труб на воздухе.



Рис. 4.5. Сплошная коррозия резервуара



Рис. 4.6. Сплошная коррозия трубопровода

4.7. Контактная коррозия

Контактная коррозия развивается в растворах электролитов при контакте металлов, обладающих различными электрохимическими свойствами, например, системы углеродистая сталь/нержавеющая сталь, углеродистая сталь/алюминий (или его сплавы) и др. Контактная коррозия может возникать также в случаях, если различие электрохимических свойств обусловлено применением пайки или сварки при изготовлении конструкции из одного и того же металла; или при контакте деталей, изготовленных из металла одной и той же марки, но существенно различающегося по своим свойствам в ее пределах. Механические напряжения, приводящие к изменению электрохимических характеристик металла, также могут вызвать возникновение контактной коррозии при соединении деталей из одного и того же металла, но по-разному механически обработанных. Таким образом, плохо продуманные с точки зрения конструкционного оформления сложные металлические объекты могут досрочно выходить из строя вследствие контактной коррозии.

При контактной коррозии на поверхности обеих составляющих системы реализуется компромиссный потенциал, определяемый пересечением суммарных анодной и катодной поляризационных кривых. Скорости растворения обеих составляющих системы при этом потенциале будут отличаться от индивидуальных скоростей растворения каждой из составляющих в том же растворе.

Если бы раствор электролита обладал бесконечной электропроводностью, эквипотенциальность поверхности распространялась бы на сколь угодно большее расстояние. В реальных случаях, когда эксплуатационная среда обладает конечной электропроводностью, эквипотенциальность будет соблюдаться лишь на части поверхности биметаллической системы, непосредственно прилегающей к месту контакта. По мере удаления от места контакта потенциал каждой из составляющих системы будет все сильнее отклоняться от компромиссного потенциала, приближаясь к собственному значению. Зона эквипотенциальности тем протяженнее, чем выше электропроводность среды. Такое поведение обусловлено наличием в слабо электропроводной среде омических потерь – IR-погрешности.

При контакте двух электрохимически разнородных металлов анодом называется тот, потенциал которого более отрицательный, а

катодом – металл с более положительным потенциалом. В зависимости от потенциала, который приобретает система, скорость растворения катода может быть выше, ниже или равна его собственной скорости растворения в том же электролите.

Скорость растворения анода зависит, в первую очередь, от разности потенциалов между катодом и анодом, но существенное влияние могут оказать также процессы ионизации кислорода, вторичного осаждения продуктов растворения анода и др. Поскольку электродные потенциалы одного и того же металла сильно зависят от состава, температуры, условий аэрации и других характеристик среды, величина компромиссного потенциала также будет определяться не только природой составляющих ее металлов, но и характеристиками среды.

Часто имеющим место на практике случаем контактной коррозии является образование пар дифференциальной аэрации. Пары дифференциальной аэрации образуются, когда вследствие различной скорости катодного процесса на разных участках металлоконструкции, изготовленной из одного и того же металла, реализуется различный потенциал свободной коррозии. Этот вид коррозии характерен для подземных сооружений, когда катодная реакция протекает в условиях диффузионных ограничений подвода основного деполяризатора – кислорода, что обусловлено пролеганием сооружений в грунтах с различными свойствами.

Еще один случай контактной коррозии наблюдается тогда, когда при одинаковой катодной реакции различные потенциалы свободной коррозии на разных участках металлоконструкции возникают вследствие изменения закономерностей анодной реакции. Само изменение вызвано тем, что металл контактирует со средой различного состава. Такая ситуация также часто встречается при подземной коррозии протяженного оборудования, пролегающего в грунтах, отличающихся по составу и кислотности.

Подобный случай возникает и при эксплуатации теплопередающего оборудования. В этом случае коррозия протекает в условиях теплопередачи и изменение потенциала обусловлено воздействием температуры. В ряде случаев воздействие может быть столь значительным, что одним участкам поверхности металлоконструкций соответствуют потенциалы пассивной, а другим – активной области. Рассматриваемый вид коррозии характерен для

теплообменного оборудования, а именно трубопроводов охлаждения плавильных агрегатов (рис. 4.7) и несущих конструкций (рис. 4.8).

Коррозия возникает тогда, когда две или более металлические поверхности одного объекта или узла контактируют с разными концентрациями одного раствора и одной среды.

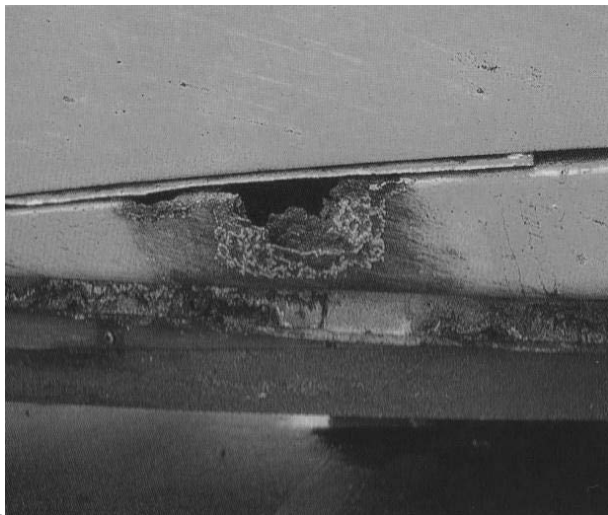


Рис. 4.7. Коррозия концентрации

Рис. 4.8. Контактная коррозия

4.8. Коррозионно-механическое разрушение металлоизделий

Металлические конструкции, работающие в условиях одновременного воздействия агрессивных сред и механических напряжений, подвергаются более сильному разрушению.

В металлургической промышленности можно найти многочисленные примеры совместного влияния этих двух факторов.

Коррозионному растрескиванию подвержены выпарные аппараты, трубопроводы, желоба и другие аппараты.

Под влиянием механических напряжений меняется структура поверхностного металла, что может вызвать изменение потенциала на его отдельных участках, разрушение защитных пленок и, как следствие этого – изменение скорости коррозии.

Различают следующие виды коррозионного разрушения металла под воздействием механических нагрузок:

- коррозионное растрескивание;
- коррозионная усталость;
- коррозионная кавитация;
- коррозионная эрозия, или фреттинг-коррозия.

Коррозионные разрушения не относятся к процессам локальной коррозии, но имеют с ними множество общих черт. Коррозионно-усталостные процессы или процессы при статической коррозии под напряжением сопровождаются возникновением трещин, при фреттинг-коррозии отмечают образование питтинга.

Коррозионные процессы при механических нагрузках протекают через три последовательные стадии: инкубационный период, отвечающий отсутствию видимых разрушений; период образования очагов коррозии; период быстрого масштабного разрушения.

Наличие механических напряжений в металле, лежащих в упругой области или связанных с деформацией, приводит к нарушению сплошности защитных пленок. Обычно растягивающие или сжимающие напряжения мало влияют на скорость равномерной коррозии. Если под действием коррозионной среды происходит локализация механического фактора, то это приводит к быстрому разрушению конструкции, например желобов (рис. 4.9–4.12).



Рис. 4.9. Коррозия желоба слива металла



Рис. 4.10. Коррозия желоба слива
оборотной воды



Рис. 4.11. Коррозия желоба слива
шлака



Рис. 4.12. Коррозия желоба слива
горячего шлака

Протекание коррозионного растрескивания под напряжением происходит при совместном действии коррозионной среды и механических воздействий. В начальный период зарождение трещины происходит в результате растрескивающего действия при хемосорбции активных ионов коррозионной среды. Зарождение трещин может быть связано с возникновением туннелей (размером порядка 0,05 мкм) и питтингов на участках металла, имеющего дефекты, например, на границах зерен, включениях, скоплениях дислокаций. Развитие трещины и разрыв происходят при превалирующем влиянии механического фактора.

4.9. Коррозионное растрескивание металлов

Коррозионное растрескивание – это разрушение металла вследствие возникновения и развития трещин при одновременном воздействии растягивающих напряжений и коррозионной среды. Оно характеризуется почти полным отсутствием пластической деформации металла.

Коррозионное растрескивание – это опасный вид разрушения металлов. В металлургическом оборудовании оно наиболее часто наблюдается в конструкциях, которые имеют остаточные напряжения после термической или механической обработки, при монтаже и сборке оборудования, при сварке, в условиях эксплуатации при повышенных давлениях и температурах.

На возникновение коррозионного растрескивания и его интенсивность оказывают большое влияние характер агрессивной среды, ее концентрация и состав. Коррозионному растрескиванию в напряженном состоянии подвержены почти все металлы и сплавы. На его долю в металлургической, нефтегазовой и теплоэнергетической отраслях промышленности приходится от 20 до 40 % всех коррозионных разрушений.

Для коррозионного растрескивания характерны следующие особенности:

- образование трещин сопровождается возникновением хрупкости металла;
- возможно возникновение межкристаллитных и транскристаллитных трещин с разветвлениями;
- время индукционного периода до образования трещины зависит от величины приложенных растягивающих усилий.

Коррозионное растрескивание сталей происходит в растворах, содержащих H_2S , NH_3 , CO_2 , нитраты, хлориды, кислоты и щелочи. Углеродистые стали, содержащие более 0,2 % С и имеющие ферритно-перлитную или перлитную структуру, менее склонны к коррозионному растрескиванию. Наиболее чувствительной является мартенситная структура. Все режимы термической обработки, вызывающие появление мартенсита, делают сталь склонной к коррозионному растрескиванию.

Полуферритные и ферритные хромистые стали менее склонны к коррозионному растрескиванию, чем аустенитные хромоникелевые стали. Коррозионное растрескивание хромоникелевых сталей отмечено на ряде химических производств. Это явление связывают с нестабильностью аустенита в нержавеющей сталях.

Легирование углеродистых сталей, введение стабилизирующих добавок, увеличение содержания никеля не изменяет существенно склонность аустенитных сталей к коррозионному растрескиванию.

Цветные металлы и сплавы также подвержены коррозионному растрескиванию. Оно наблюдается у алюминиево-магниевых и медно-цинковых сплавов.

Магниевые сплавы в напряженном состоянии корродируют с коррозионным растрескиванием в растворах хлоридов, сульфатов, карбонатов, хроматов. Сплавы меди с цинком, оловом, алюминием разрушаются в присутствии паров аммиака.

Эта коррозия вызывается одновременным воздействием коррозионной среды и механических напряжений, например трубопроводов (рис. 4.13).

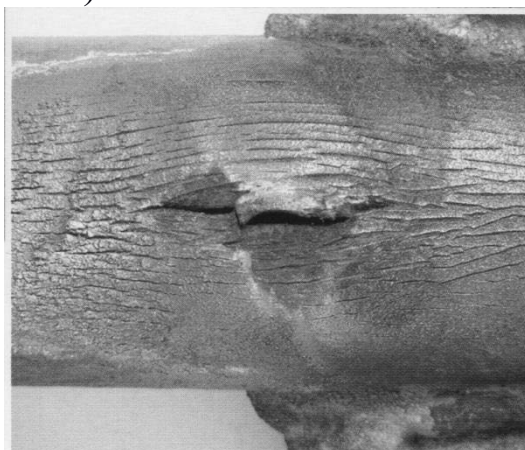


Рис. 4.13. Коррозия под напряжением

Это очень опасный вид коррозии, особенно для конструкций, испытывающих механические нагрузки и давления.

4.10. Коррозионная усталость металла

Усталость металла – это разрушение его под влиянием периодической динамической нагрузки при значительно меньших напряжениях, чем предел его прочности. В химической и металлургической промышленности достаточно часто наблюдаются случаи такого разрушения деталей аппаратов и машин. Усталостное разрушение обычно сопровождается образованием меж- и транскристаллитных трещин, развитие которых идет главным образом в период приложения растягивающих напряжений. Склонность металла к усталостному разрушению характеризуется пределом выносливости. Под этим понятием понимают величину максимального напряжения, при котором усталостное разрушение металлов не наступает через 10^7 и более циклов. При одновременном воздействии на металл переменных напряжений и коррозионной среды число этих циклов уменьшается, т. е. предел усталостной прочности снижается (пример на рис. 4.14).



Рис. 4.14. Коррозионная усталость металла

На величину коррозионной усталости влияет среда. Например, усталостная прочность стали типа X13 в вакууме значительно выше, чем на воздухе, в пресной воде предел усталости снижается в 1,5–3 раза, а при переходе от пресной к морской воде снижается еще в 2 раза.

Режим термической обработки сплавов изменяет предел их коррозионной усталости. В результате закалки с последующим отпуском значительно повышается усталостная прочность по сравнению с состоянием после отжига или нормализации.

4.11. Фреттинг-коррозия

Фреттинг-коррозия – это коррозия, вызванная одновременно вибрацией и воздействием коррозионной среды (рис. 4.15).

Коррозию при трении также называют фреттинг-коррозией. Она характеризуется возникновением повреждений на соприкасающихся номинально неподвижных поверхностях, совершающих небольшие периодические относительные смещения.

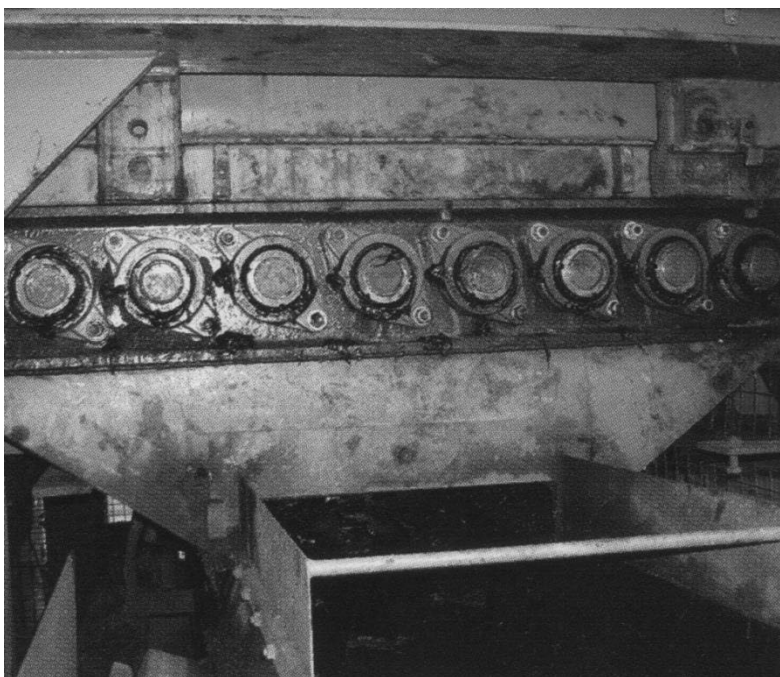


Рис. 4.15. Фреттинг-коррозия

Этот процесс происходит в различных болтовых, шлицевых, замковых, заклепочных соединениях. В процессе работы эти соединения совершают повторные относительные перемещения, в результате чего происходят механические нарушения поверхностных оксидных пленок. Соприкасающиеся поверхности при фреттинге никогда не разъединяются, и, следовательно, продукты разрушения не имеют выхода из зоны контакта. Это усиливает коррозию и износ металлов.

Скорость фреттинг-коррозии зависит от природы металла, состава среды, температуры, удельной нагрузки.

Устранить коррозию при трении или вибрации возможно правильным выбором конструкционного материала, снижением коэффициента трения, применением покрытий.

5. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА СТОЙКОСТЬ ПРОТИВ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ КОРРОЗИИ

5.1. Основные методы испытаний материалов

Необходимость испытаний металлических материалов на стойкость против различных видов коррозии обусловлена требованиями длительной безопасной эксплуатации конструкций и оборудования.

Критерии оценки коррозионной стойкости материалов могут быть качественные и количественные. Качественным критерием является оценка изменений, произошедших в ходе коррозионных испытаний с внешним видом испытуемых образцов и коррозионной средой. Оценка изменений, внешнего вида образца может быть визуальной или проводиться с применением микроскопов – определяется изменение морфологии поверхности металла и ее окраски. Об изменениях в коррозионной среде судят по нарушению ее цветности и появлению в ней нерастворимых продуктов коррозии.

Разновидностью качественных методов являются индикаторные методы, основанные на изменении цвета специально добавляемых в коррозионную среду реактивов под действием продуктов растворения испытуемого материала. В практике испытаний сталей таким реактивом часто является смесь ферро- и феррицианида калия, в результате взаимодействия которой с ионами двухвалентного железа образуется «турбулевая синь» – ярко окрашенные области синего цвета.

Качественным индикатором при исследовании коррозии алюминия и его сплавов является ализарин, окрашивающий зоны преимущественного растворения в красный цвет.

Количественные критерии оценки коррозионной стойкости материалов определяются особенностями применяемого метода испытаний – ими, как правило, являются различные физические и физико-химические величины, например, значение токов и потенциалов, потери массы (или привес) металла, глубина проникновения коррозии, количество и место расположения очагов локального поражения металла, наличие и глубина коррозионных трещин и т. д. Наиболее часто используемым количественным критерием коррозионной стойкости металлов является скорость его равномерного утончения (мм/год).

Для сталей разработана десятибалльная шкала коррозионной стойкости, согласно которой каждому баллу стойкости соответствует определенная скорость утончения металла.

Все существующие в настоящее время методы испытаний могут быть подразделены на полевые, натурные и лабораторные. Первые два типа испытаний проводят в естественных условиях, они требуют длительного времени (месяцы) и различаются тем, что в первом случае о коррозионной стойкости материала судят по поведению образцов-свидетелей, устанавливаемых в интересующие узлы эксплуатируемого оборудования, а во втором – испытаниям подвергают опытные образцы аппаратов (или конструкций). Результаты обоих указанных типов испытаний не обладают высокой надежностью. В случае полевых испытаний это связано с тем, что воздействие агрессивной среды на образцы-свидетели и элементы металлической конструкции не всегда полностью совпадает.

Например, при проведении коррозионных испытаний образцов-свидетелей в потоке движущейся жидкости условия ее течения вблизи их поверхности могут существенно отличаться от реализуемых на поверхности элементов оборудования (может возникать локальная турбулизация потока, застойные зоны, кавитационные эффекты и др.).

Надежность результатов лабораторных испытаний определяется адекватностью моделирования реальных условий эксплуатации и правильностью моделирования реальных условий эксплуатации и правильностью выбора критериев коррозионной стойкости. Лабораторные методы испытаний, как правило, являются ускоренными (в некоторых случаях экспресс-методы).

Преимуществами ускоренных методов лабораторных испытаний является резко сокращенное время испытаний (часы, для экспресс-методов – минуты), возможность их многократного повторения с целью получения вероятностных оценок, возможность строгого контроля условий испытаний.

При моделировании процессов коррозии руководствовались принципами, перечисленными ниже.

Ускорение коррозионного процесса не должно быть вызвано изменением его механизма. Например, при определении стойкости углеродистых и низколегированных сталей против питтинговой и язвенной коррозии даже незначительное увеличение агрессивности среды (повышение температуры, концентрации раствора, понижение

pH) может привести к переводу стали в активное состояние, т. е. к смене механизма коррозионного процесса.

При моделировании условий испытаний учитывались особенности состава реальной коррозионной среды. Например, при моделировании процессов атмосферной коррозии учитывали температуру, влажность и анионный состав реальной эксплуатационной среды.

Для наиболее эффективного ускорения коррозионного процесса необходимо выявить основной контролирующий фактор и воздействовать именно на него. Например, если коррозионная активность одного из компонентов агрессивной среды явно превалирует, в модельных условиях целесообразно увеличить именно его концентрацию, контролируя при этом сохранение неизменности механизма коррозионного процесса.

Методы испытаний разрабатывались с учетом особенностей химического состава испытуемого материала. Например, модельные среды, рекомендуемые в качестве стандартных для определения склонности коррозионно-стойких сталей против питтинговой коррозии, нельзя использовать при испытаниях углеродистых и низколегированных сталей, поскольку последние в них не пассивируются.

Необходим правильный выбор критериев коррозионной стойкости.

5.2. Испытания материалов на прочность против локальных видов коррозии

Для испытания материалов на локальные виды коррозии существует две основные группы методов исследования – химические и электрохимические. В отдельную подгруппу можно выделить физические методы исследования поверхности металла, применяемые обычно в сочетании с химическими или электрохимическими (оптическая и растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, электронная и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и др.).

Химические методы исследования заключаются в создании и поддержании в течение определенного времени контакта между испытуемым материалом и средой, содержащей анионы-активаторы и имеющей окислительно-восстановительный потенциал. Методы просты в исполнении, не требуют задействования специальной

аппаратуры и позволяют определять стойкость различных металлических материалов.

Например, для изучения питтинговой коррозии существует несколько различных типов химических испытаний. Наиболее широкое распространение получили испытания, заключающиеся в простой экспозиции металлов в агрессивных средах в течение определенного времени при определенной температуре. В качестве анионов-активаторов растворы чаще всего содержат Cl^- ионы, а требуемое значение $E_{\text{red-ox}}$ поддерживается введением окислителей различного типа, к которым, в первую очередь, относятся Fe^{3+} , H_2O_2 , MnO_4^- и др. Основным показателем питтингостойкости является условная скорость питтинговой коррозии, определяемая гравиметрическим методом и рассчитываемая по формуле:

$$V_{\text{ПК}} = \frac{\Delta m}{tS}, \quad (5.1)$$

где $V_{\text{ПК}}$ – скорость питтинговой коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; Δm – суммарная потеря массы металла; S – суммарная площадь поверхности параллельно испытываемых образцов; t – время воздействия.

Количество и глубина образовавшихся на поверхности металла питтингов являются дополнительными показателями, определяемыми при помощи оптической микроскопии.

5.3. Электрохимические методы исследований и испытаний

Преимуществом электрохимических методов, в первую очередь, является то, что они позволяют определять стойкость металлических материалов в реальных условиях эксплуатации. Кроме того, указанные методы обладают высокой экспрессностью. Их главным недостатком является сложность аппаратного оформления и высокие требования к квалификации персонала, однако популярность электрохимических методов с течением времени все увеличивается. Электрохимическими критериями питтингостойкости металлов являются граничные потенциалы ПК – питтингообразования $E_{\text{ПО}}$; репассивации $E_{\text{РП}}$, критический потенциал питтинговой коррозии $E_{\text{ПК}}$ и расположение этих потенциалов относительно потенциала свободной коррозии $E_{\text{КОР}}$.

Существует два основных типа электрохимических исследований – потенциодинамические и гальваностатические. Оба метода основаны на определении граничных потенциалов ПК.

Наиболее важным из указанных потенциалов является $E_{ПК}$, объективно отражающий физико-химическое состояние металла и не зависящий от исходного состояния поверхности.

Электрохимические методы испытаний впервые в мире были стандартизованы в нашей стране и рекомендованы для определения питтингостойкости нержавеющей сталей, легко пассивирующихся в нейтральных водных средах. Согласно стандарту оба типа испытаний проводят либо в условиях, моделирующих реальные условия эксплуатации металла, либо при следующих условиях: естественная аэрация, один из двух составов: №1 – 0,5 моль/л NaCl, 25 °С, $\varepsilon \approx 4,3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (упрощенная модель морской воды); №2 – 0,3 г/л Na₂SO₄ + 0,4 г/л NaCl, 50 °С, $\varepsilon \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (упрощенная модель загрязненной хлоридом оборотной воды). Удельная электропроводность растворов ε приведена для 20 °С.

Перед проведением обоих типов испытаний погруженный в раствор образец не менее 1 ч выдерживают в испытательном растворе до достижения стационарного значения $E_{КОР}$, принимая за таковое изменяющееся за последние 30 мин значение не более чем на 30 мВ. После этого начинают поляризацию образца.

Гальваностатическую поляризацию проводят током $i_{min} = 0,3 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$, регистрируя потенциал в течение не менее 30 мин. За величину $E_{ПК}$ принимают среднее значение E за последние 25–30 мин при условии, что амплитуда его колебаний не превышает 30 мВ.

Потенциодинамическую поляризацию начинают от установившегося значения $E_{КОР}$ сначала в анодном направлении, а затем изменяя направление развертки E на противоположное. Из поляризационной кривой определяют $E_{ПО}$ – как потенциал начала резкого роста тока. Потенциал $E_{РП}$ определяют как потенциал пересечения кривых прямого и обратного хода.

Одним из электрохимических методов испытания материалов на склонность к МКК является метод потенциостатического травления.

Метод заключается в травлении металлографических шлифов испытуемой стали в растворе 1 М HCl + 0,4 М NaCl ($T = 25 \pm 5 \text{ °С}$). Одновременно в электрохимической ячейке испытывается несколько образцов. Перед проведением испытаний образцы катодно восстанавливают в течение 5 мин при потенциале – 0,15 В

(относительно насыщенного хлорсеребряного электрода х. с. э.), а затем поляризуют в течение 15 мин при потенциале +0,1 В. После завершения поляризации образцы извлекают из ячейки, промывают, высушивают и изгибают на угол 90°. Сталь считается стойкой, если на поверхности изогнутых образцов не появились трещины.

Метод является электрохимическим аналогом методов АМ и АМУ и предназначен для испытания сталей типа X18H10T.

5.4. Испытания материалов на прочность при коррозионно-механических воздействиях

Для оценки склонности материала к КР проводят испытания образцов в исследуемой коррозионной среде при постоянном растягивающем напряжении или при постоянной величине и скорости деформации.

В первом случае определяют зависимость времени до разрушения образца от величины напряжения. Критерием стойкости металла по отношению к КР служит время до разрушения образца при пороговом механическом напряжении σ_p , ниже которого не происходит растрескивания при сколь угодно длительных испытаниях.

В основе второй группы методов лежат испытания образцов с предварительно созданными трещинами с использованием принципов механики линейного разрушения. Критерием стойкости к КР в этом случае является коэффициент интенсивности напряжения в вершине трещин, приводящий к началу стабильного роста трещины с последующим разрушением. Этот критерий определяется построением диаграммы «интенсивность напряжения K_I – скорость роста трещины da/dt », где a – глубина трещины.

Для определения коррозионно-усталостной прочности материала применяют методы линейной механики разрушения. В качестве критерия стойкости материала принимают напряжения (условный предел усталости), при воздействии которых происходит разрушение после некоторого числа циклов, называемых базой испытаний.

Долговечность материала растет с повышением его чистоты, уменьшением шероховатости поверхности, увеличением диаметра изделия. Поэтому форма и качество образцов для испытаний регламентируется (ГОСТ 25.502–79 и ГОСТ 2189–73).

5.5. Образование отложений на внутренней поверхности трубопроводов теплосети

5.5.1. Причины образования отложений и их защитные свойства

Одной из причин образования отложений на внутренней поверхности труб является коррозия металла. Оборудование систем водоводов, контактирующее с сетевой водой, выполнено преимущественно из углеродистых сталей. Содержание легирующих добавок в углеродистых сталях невелико, и поэтому продукты коррозии металла в системах водоводов состоят в основном из оксидов железа.

Коррозионное воздействие воды на металлы сильно зависит от свойств пленок на поверхности металла. Даже обычная пленка продуктов коррозии железа, образующаяся при комнатной температуре в природной воде, является в некоторой степени защитной. При повышении температуры воды защитные свойства таких пленок увеличиваются, но в реальных условиях они далеко не всегда могут обеспечивать действенную защиту металла от коррозии.

Свойства железоксидных пленок зависят также от pH воды. В условиях водоводов защитные свойства резко повышаются с увеличением pH. Это связано с влиянием pH на структуру и состав железоксидных слоев продуктов коррозии на поверхности металла [1]. Стендовые исследования показали, что на углеродистых сталях в деаэрированной сетевой воде при разных pH над язвами образуются продукты коррозии с различными свойствами. Продукты коррозии, образованные при значениях $\text{pH} > 9,5$, не обладают магнитной восприимчивостью, в то время как при $\text{pH} = 8,5\text{--}9,0$ продукты коррозии имеют магнитные свойства. Кроме того, изменяется и прочность слоев продуктов коррозии, образующих наросты над язвами. При pH воды ниже 9,0 наросты прочно удерживались на поверхности электрода, а при значении $\text{pH} > 9,5$ наросты при вращении электрода расплывались и выглядели как параллельные друг другу отдельные кольца на цилиндрической поверхности образца. Изменение структуры продуктов коррозии подтверждается и опытом сетей ОАО «Норильский никель». После введения подщелачивания сетевой воды и увеличения pH с 8,5–8,7 до 9,5 прочность наростов продуктов коррозии на поверхности трубопроводов значительно уменьшилась.

Помимо соединений железа в пленках на внутренней поверхности труб водоводов могут находиться практически все слаборастворимые соединения, которые также могут влиять на защитные свойства пленок. Однако до настоящего времени не было попыток систематического исследования состава этих отложений. Одной из причин этого, по-видимому, являлось представление о том, что подавляющая часть труднорастворимых при повышенных температурах соединений, например CaCO_3 , осаждается в основном на поверхностях нагрева теплообменного оборудования. В действительности это неверно. Осаждение CaCO_3 на металле происходит вследствие пересыщения воды относительно этого соединения при нагреве ее в теплообменном оборудовании. При этом значение пересыщения с увеличением pH возрастает вследствие повышения концентрации карбонатных ионов (рис. 5.1).

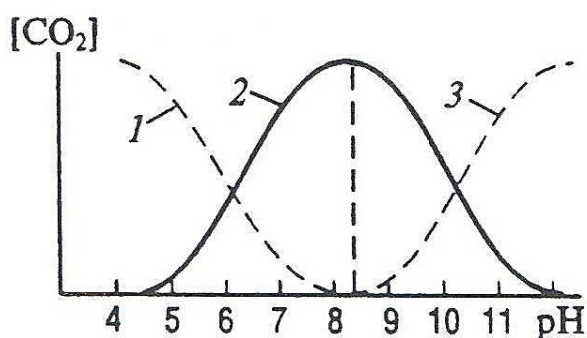


Рис. 5.1. Зависимость относительного равновесного содержания различных форм угольной кислоты от pH воды при 25 °C:
1 – CO_2 , 2 – HCO_3^- , 3 – CO_3^{2-}

Для оценки возможности образования карбонатных отложений в трубопроводах теплосети важна не только накипеобразующая способность сетевой воды, но и скорость процесса осаждения CaCO_3 . Авторами показано [8], что скорость образования твердой фазы CaCO_3 в воде мала. Процесс кристаллизации CaCO_3 протекает при температуре 70 °C в течение нескольких часов, а при температуре 135 °C – приблизительно 15 мин. В то же время продолжительность пребывания воды в трубках замкнутого цикла составляет не более 16 с [9]. Например, для котла ПТВМ-100 при работе по основной схеме (расход воды 1200 м³/ч) время пребывания воды в котле равно 1,75 мин, а при работе по пиковой схеме (расход воды 2400 м³/ч) – 52 с. Таким образом, можно предположить, что только небольшая часть от общего количества карбоната кальция, которое может

выпасть из пересыщенной этим соединением воды, осаждается в оборудовании и трубопроводах.

Для проверки этого предположения были проведены следующие опыты [10]. В сети, имеющей на внутренней поверхности труб слой кальцевокарбонатных отложений, определялось изменение общей и кальциевой жесткости сетевой воды при различных параметрах водно-химического режима.

Известно, что с помощью применяемого в энергетике метода трилонометрического анализа не удастся определить изменение жесткости воды, проходящей через сетевые подогреватели, несмотря на происходящие в них процессы образования накипи. Поэтому анализ жесткости воды проводился в прямой сетевой воде на ТЭЦ и в подающем трубопроводе теплосети на расстоянии 8,5 и 14,3 км от теплоисточника (соответственно 1,5 и 3,2 ч движения воды от ТЭЦ). Анализы воды проводились в двух режимах (приводятся усредненные данные): 1) температура 67 °С, общая щелочность 0,275 мг·экв/кг, общая жесткость 3,2 мг·экв/кг, кальциевая жесткость 2,0 мг·экв/кг, сульфаты 300 мг/кг, хлориды 150 мг/кг, силикаты 4 мг/кг, рН = 9,15; 2) температура 82 °С, общая щелочность 0,36 мг·экв/кг, общая жесткость 3,6 мг·экв/кг, кальциевая жесткость 2,5 мг·экв/кг, рН = 9,7, содержание сульфатов, хлоридов и силикатов то же, что и в первом режиме. В первом случае было зафиксировано увеличение общей и кальциевой жесткости сетевой воды на 0,1–0,2 мг·экв/кг по сравнению с жесткостью воды на выходе из ТЭЦ, во втором случае – уменьшение жесткости на то же значение. Причем надежно эти изменения были зафиксированы только на расстоянии 14,3 км от ТЭЦ. При измерениях на расстоянии 8,5 км от ТЭЦ изменение кальциевой жесткости было близко к ошибке анализа.

Следовательно, процессы осаждения CaCO_3 в системах теплоснабжения значительно растянуты во времени и большая часть карбоната кальция образует отложения в трубопроводах теплосети. Пленки CaCO_3 на внутренней поверхности трубопроводов способны оказывать влияние на коррозионные процессы, так как могут являться барьером, препятствующим доступу кислорода к металлу и соответственно тормозить скорость катодного процесса коррозии стали.

Например, защита от коррозии металла труб с помощью образования на их внутренней поверхности пленки CaCO_3 давно используется в системе водопровода [11], но в условиях

обогажительных фабрик и металлургических производств не применялась.

Возможность пересыщения сетевой воды карбонатом кальция и соответственно осаждения CaCO_3 на внутренней поверхности трубопроводов зависит при прочих равных условиях от ее кальциевой жесткости.

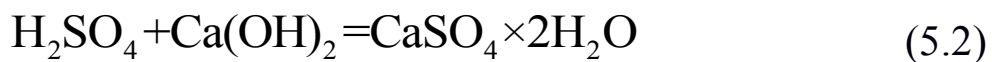
5.5.2. Условия осаждения гипса на поверхности трубопроводов

Реагентный метод нейтрализации наиболее широко используют для нейтрализации кислых сточных вод.

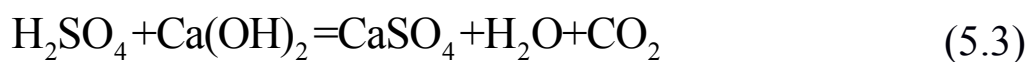
Выбор реагента для нейтрализации кислых стоков зависит от вида кислот и их концентрации, а также от растворимости солей, образующихся в результате химической реакции. Для нейтрализации минеральных кислот применяют любой щелочной реагент, но чаще всего известь в виде пушонки или известкового молока и карбонаты кальция или магния в виде суспензии. Эти реагенты сравнительно дешевы и общедоступны, но имеют ряд недостатков: обязательное устройство усреднителей перед нейтрализационной установкой, затруднительность регулирования дозы реагента по pH нейтрализованной воды, сложность реагентного хозяйства.

Скорость реакции между раствором кислоты и твердыми частицами суспензии относительно невелика и зависит от размеров частиц и растворимости образующегося в результате реакции соединения. Поэтому окончательная активная реакция в жидкой фазе устанавливается не сразу, а по истечении некоторого времени (10–15 мин). Сказанное выше относится к водам, содержащим сильные кислоты (H_2SO_4 , H_2SO_3), кальциевые соли которых труднорастворимы в воде.

При нейтрализации производственных сточных вод, содержащих серную кислоту, реакция, в зависимости от применяемого реагента, протекает по уравнениям:



и



Образующийся в результате нейтрализации сульфат кальция (гипс) кристаллизуется из разбавленных растворов в виде

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Растворимость этой соли при температурах 0–40° С колеблется от 1,76 до 2,11 г/л.

При более высокой концентрации сульфат кальция выпадает в осадок, поэтому при нейтрализации сильных кислот, кальциевые соли которых труднорастворимы в воде, необходимо устраивать отстойники-шламонакопители.

Существенным недостатком метода нейтрализации серной кислоты известью является также образование пересыщенного раствора гипса (коэффициент пересыщения может достигать 4–6), выделение которого из воды может продолжаться несколько суток, что приводит к зарастанию трубопроводов и аппаратуры (рис. 5.2, 5.3).



Рис. 5.2. Зарастание трубопроводов



Рис. 5.3. Толщина слоя отложений

Присутствие в сточных водах в системе оборотного водоснабжения и других производств высокомолекулярных органических соединений усиливает устойчивость пересыщенных растворов гипса, поскольку эти соединения сорбируются на гранях кристаллов сульфата кальция и препятствуют их дальнейшему росту.

Для уменьшения коэффициента пересыщения используется метод рециркуляции образующегося в результате нейтрализации осадка сульфата кальция. Концентрация ионов кальция в воде уменьшается при увеличении дозы рециркулирующего осадка; продолжительность перемешивания сточной воды должна быть не менее 20–30 мин. Для уменьшения зарастания трубопроводов, по которым транспортируются нейтрализованные известью сернокислотные стоки, применяют методы промывки, увеличивают скорость транспортирования, а также металлические трубы (внутреннюю поверхность) покрывают гладкими защитными силикатно-эмалевыми покрытиями.

5.5.3. Условия осаждения карбоната кальция

Для нейтрализации органических жирных кислот применяют известь, содержащую не менее 25–30 % активного оксида кальция, или смесь извести с 25%-ной технической аммиачной водой.

Содержащиеся в воде карбонатные ионы образуют с ионами Ca^{2+} труднорастворимый CaCO_3 . Условия осаждения карбоната кальция определяются из соотношения

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] > \text{ПР}(\text{CaCO}_3), \quad (5.4)$$

где $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ – активности соответствующих ионов, $\text{ПР}(\text{CaCO}_3)$ – произведение растворимости CaCO_3 .

Произведение растворимости CaCO_3 и соответственно его растворимость в воде резко снижаются с ростом температуры. Ниже приведены данные по температурной зависимости растворимости CaCO_3 в форме кальцита:

Таблица 5.1

Зависимости растворимости CaCO_3

Температура, °С	ПР(CaCO_3)	Растворимость, мг/кг
20	$3,34 \cdot 10^{-9}$	5,80
40	$2,20 \cdot 10^{-9}$	4,70
60	$1,33 \cdot 10^{-9}$	3,64
80	$6,80 \cdot 10^{-10}$	2,60
100	$3,15 \cdot 10^{-10}$	1,77
120	$1,52 \cdot 10^{-10}$	1,24
150	$4,50 \cdot 10^{-11}$	0,67

Снижение растворимости CaCO_3 с ростом температуры может приводить к его осаждению на поверхностях нагрева, что накладывает ограничения на величину жесткости сетевой воды.

Увеличение pH воды при неизменном суммарном содержании углекислотных соединений повышает долю карбонатов и соответственно может приводить к пересыщению воды по CaCO_3 , накипеобразованию в оборудовании.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИЧИН ВОЗНИКНОВЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ РАЗРУШЕНИЙ И ВЫХОДА ИЗ СТРОЯ ОБОРУДОВАНИЯ И СИСТЕМ ТРУБОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА

6.1. Причины износостойкости оборудования систем пневмотранспорта

Материалы, перемещаемые пневматическим транспортом на заводах черной металлургии и в горной промышленности, абразивны, хотя и в различной степени, например мелкие классы угля и концентраты, кусковые породы и глинозем. Сведения об абразивном воздействии горных пород на пневмотранспортное оборудование изложены в работе [4]. Ниже приведены в дополнение к ним некоторые материалы из практики и исходные данные концентрата (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Трубопровод для транспортировки концентратов
от инжекционной установки до конвертеров

Материал трубопровода, марка	Сталь 09Г2С
Диаметр газохода, мм	48 мм (наружный)
Длина газохода, м	100
Давление в газоходе, атм.	5÷6
Транспортируемый материал, содержащий:	з/с концентрат
SiO ₂ , %	70,0
гран. состав, мкм	64,0 (80,7 %)

Опыт эксплуатации камерных питателей при транспортировании различных материалов показывает, что износ отдельных деталей питателей проявляется обычно через 1–2 года. При дальнейшем их использовании необходим ремонт или замена клапанов, аэрирующих плит и сопел. В то же время износ шнековых питателей значителен. Например, при транспортировании мелких классов концентратов шнек следует заменить через 3–5 месяцев, а при перемещении некоторых концентратов – через 1 месяц. Но основные трудности при эксплуатации установок пневмотранспорта возникают из-за быстрого выхода из строя конечных участков трубопроводов и колен.

В значительной степени причиной этого является неотработанность режимов эксплуатации установок и низкое качество труб и колен. Например, срок службы горизонтальных стальных труб при

транспортировании концентрата составляет 1 год, колен из этих труб – 7–10 дней. Замена стальных колен устройствами, выполненными в виде бетонных коробок, позволила увеличить срок службы до полутора-двух лет. Срок службы тарельчатого клапана камерного насоса составляет 3 месяца, винтового шнека – 1 месяц.

При пневмотранспортировании золы от Ступинской ТЭЦ с круглосуточным режимом работы прямые участки трубопроводов не меняли с момента пуска установки, т. е. в течение четырех лет. В то же время колена изнашивались за 7 дней. После бронирования колен смесью жидкого стекла и бетона М-150 срок службы их увеличился до 2,5–3 месяцев.

На заводе «Ильмарине» при транспортировании свежей формовочной смеси камерный питатель работал бесперебойно в течение 2 лет, износа деталей не наблюдали. При перемещении отработавших формовочных смесей изнашивались места, расположенные против сопел. Сменные пояса толщиной 8 мм меняют 1 раз в год.

При эксплуатации установок на Волховском алюминиевом заводе срок службы труб диаметрами 100–150 мм составил: при транспортировании угольной пыли 10 лет, глинозема – 15 лет, кальцинированной соды – 16 лет. Колена с углом поворота 90° работали около 2 лет (при транспортировании соды значительно больше). На Волгоградском строительном комбинате трубы диаметром 100 и 150 мм находятся в работе (перемещение песка с известью) в течение 15 лет; срок службы колен составляет примерно 5 лет.

При транспортировании колошниковой пыли срок службы труб диаметром 150 мм и толщиной стенки 10 мм при скорости транспортирования 35 м/с составляет 2–3 года. Износостойкость труб с силикатно-эмалевым покрытием увеличивается в 7–8 раз.

Износ труб и колен при пневмотранспортировании сравнительно крупных и абразивных материалов резко повышается.

Необходимо учитывать, что при транспортировке по трубопроводам концентратов или других материалов происходит их деградация. При пневматическом транспорте деградация материалов наблюдается особенно для частиц с размерами более 2–3 мм.

В случае транспортирования кусковых пород следствием измельчения является появление мелких частиц класса 0–1 мм. Для характерных в практике расстояний в среднем около 500 м и при 4–5 закруглениях выход мелких классов достигает для пород типа глинистых и песчанистых сланцев 20–25 %. Это вызывает проведение

дополнительных мероприятий для подавления пыли, которые обычно сводятся к введению воды вблизи разгрузочного конца трубопровода в количестве 2–5 % производительности установки, что при возведении закладочного массива полезно для достижения большей его плотности.

Процесс деградации материалов при пневматическом транспортировании несколько отличается от аналогичного процесса на гидравлическом транспорте. В данном случае при движении с высокими скоростями (10–15 м/с) крупные куски материалов разрушаются в основном при ударах о стенки, о выступы в стыках и о другие фасонные части трубопроводов. Процесс деградации крупных частиц более интенсивно происходит у хрупких материалов (концентраты, уголь, сланцы и др.). Поэтому крупнокусковые материалы по горизонтальным трубопроводам, как правило, не перемещают.

Установлено, что при подаче пыли с размером зерен более 1 мм трубопроводы и фасонные части изнашиваются в короткий срок. Срок службы колен составляет 2–3 недели.

Сравнительные данные по износу колен из стали марки Ст3 и чугуна СЧ12-28 при транспортировании различных материалов со скоростью 30 м/с, по данным ВНИИПТМАШ, приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2

Износ колен трубопроводов

Транспортируемый материал	Коэффициент абразивности	Скорость износа, мкм/ч	
		для стали марки Ст3	для чугуна СЧ12-28
Апатитовый концентрат	1,39	41,8	35,6
Нефелиновый концентрат	2,29	68,9	58,5
Цемент	1,00	30,0	25,6
Песок молотый (концентрат)	1,93	58,0	49,3

При испытании влияния молотого песка на абразивный износ различных материалов (сталь марки Ст. 6, чугун МСЧ-28-48, фарфор, резина, сталь 40ХН, чугун СЧ12-28, сталь Ст.3, эмаль) было установлено, что наибольшей износостойкостью отличается чугун СЧ12-28 с эмалевым покрытием.

Исследования по оценке износостойкости эмалированной стали, ситалла, стекла, литого базальта и других материалов, выполненные в данной области, показали, что карбидохромовый сплав и керамический материал С8 дают наилучшие результаты (практически не изнашиваются длительное время). На прямых участках труб весьма износостоек ситалл (эмаль).

Следует отметить, что приведенные данные являются ориентировочными. Необходимо систематически наблюдать за износом в конкретных условиях при улучшении режимов эксплуатации установок.

При выборе оборудования для пневматического транспортирования абразивных сыпучих материалов следует учитывать, что эксплуатационные затраты определяются по главному показателю – износу труб и колен. В этих условиях следует применять колена со сменными вкладышами, а загружать материал в трубы шнековыми питателями лишь в особых случаях (например, для достижения весьма точной дозировки).

При сравнении установок, оборудованных шнековыми и камерными питателями, работающими в одинаковых условиях, установлено, что капитальные затраты на установки со шнековыми питателями примерно на 30 % больше, а эксплуатационные расходы – на 45 % больше. При надлежащем регулировании разгрузки материалов из камерных питателей удельный расход воздуха обычно составляет от 20 до 40 м³/т в зависимости от вида материала; в то же время шнековые питатели с учетом утечек требуют в 1,5–2 раза больше удельного расхода воздуха.

Вместе с тем важнейшим достоинством шнековых питателей является непрерывность и равномерность поддержания оптимальной концентрации (по массе), а в связи с этим высокая надежность эксплуатации. Важнейшим недостатком шнековых питателей является высокий износ вала и шнековой гильзы. Изготовление литого винта с округленными винтовыми лопастями и обработка его по высшему классу чистоты, а также разгрузка вала от осевых усилий и усовершенствование узла уплотнения могут значительно улучшить эти питатели.

Использование для шнеков стали марки ШХ15 с закалкой до твердости HRC = 62–65 и для гильз стали 20 с цементацией до твердости HRC = 57–60 позволит снизить массу питателя и значительно повысить износостойкость его основных деталей.

Для эффективной работы камерных питателей, в первую очередь при транспортировании материалов, трудно поддающихся аэрированию, следует отрабатывать режимы их истечения в трубопровод. Одним из способов улучшения разгрузки является подача воздуха в камеру сверху через трубки. Вследствие высокой воздухопроницаемости сыпучих материалов воздух пронизывает его толщу и после того как в емкости будет создано достаточное давление, стабилизируется истечение материала.

6.2. Технологические и эксплуатационные характеристики отдельных производств пневмотранспорта

Пневматическая транспортная система для пылевидных материалов на одном из заводов протяженностью 151,5 м по горизонтали и производительностью от 50 до 60 т/ч выполнена в виде трубопровода диаметром 200 мм, который проложен на легких стальных опорах. Трубопровод состоит из стальных труб с толщиной стенок 8,1 мм. На трассе имеется восходящий вертикальный участок.

Транспортная система оборудована двумя насосами типа «Фуллер-Киньон» с диаметром шнека 175 мм (один в работе и один в резерве). Мощность электродвигателя равна 112,5 кВт.

Крупность материала: 325 мкм – 89 %; 10 мкм – до 25 %. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	μ	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (ат)
3150	30	12,0	8,0	24,5(2,45)

были установлены по условиям основного технологического процесса производства. Систему эксплуатируют с 1948 г. Трубопровод ни разу не заменяли, колена меняли за время работы три раза. Эксплуатационные расходы составляют 1,2 тыс. долларов в год.

Пневматическая транспортная система для соды протяженностью 450 м по горизонтали и 32 м по вертикали и производительностью 7 т/ч на Павлодарском алюминиевом заводе состоит из трубопровода диаметром 133 мм, подвешенного к элементам сооружения. Толщина стенок труб равна 5 мм.

Система оборудована камерными питателями диаметром 1,6 м с нижней выгрузкой. На один трубопровод предусмотрено четыре питателя (один резервный). Установка работает круглые сутки и обслуживает несколько технологических линий завода.

Воздух от компрессорной станции поступает к питателям с давлением 40 Н/см^2 ($\sim 4 \text{ атм}$). Срок службы колен составляет 6 месяцев. Транспортную систему в смену обслуживает один рабочий.

Пневматическая транспортная система для глинозема на Тихвинском глиноземном заводе протяженностью до 8 т/ч состоит из трубопровода диаметром 75–100 мм, включающего в себя десять линий (из них четыре в резерве).

Транспортная система оборудована шестью камерными питателями типа Церра. Работает система 12 ч в сутки и обслуживает несколько технологических звеньев завода.

Воздух от компрессорной станции поступает к питателям с давлением 35 Н/см^2 (3,5 атм). Срок службы колен составляет 4 месяца. Систему обслуживают в сутки трое рабочих.

Пневматическая транспортная система для закладочных материалов на шахте «Меллер» (ФРГ) обслуживает часть шахтного поля (семь лав на шести пластах). Протяженность каждой из двух линий трубопроводов производительностью до $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ составляет до 1,3 км. Диаметр труб, соединенных быстроразъемными соединениями, равен 200 мм (толщина стенок труб составляет 6–14 мм).

Транспортная система для одной линии оборудована однокамерной закладочной машиной, а для другой – двухкамерной. При укорачивании трубопроводов по мере возведения закладочного массива в лаве, кроме машиниста, занят еще один рабочий в смену. Давление у машин около 35 Н/см^2 (3,5 атм).

Закладочный материал состоит из дробленых пород (типа песчанистых сланцев) крупностью до 70 мм. Расход воздуха составляет 60–80 $\text{м}^3/\text{ч}$. Срок службы магистральной части трубопровода до ремонта около 250 ч / тыс. м^3 . Трудоемкость закладочных работ составляет 33 чел в смену на 1000 т добычи угля.

6.3. Износ систем трубопроводов гидротранспорта

Износ трубопроводов определяется в первую очередь видом перемещаемых материалов (крупностью, твердостью и др. физико-механическими свойствами). Опыт показывает, что количество пропущенного материала для труб, изготовленных из стали марок Ст.3 и Ст. 20, диаметрами 260–350 мм при скоростях, близких к критическим, составляет на 1 мм износа толщины стенки примерно:

- для рядовых углей шахт – от 20 до 35 тыс. т (при наличии до 30 % кусковых пород), на малозольных углях – до 60 тыс. т;

- для дробленых коренных пород – от 10 до 15 тыс. т;
- для кварцевых песков (разнофракционных) – от 100 до 150 тыс. т;
- для мелких песков – до 250 тыс. т;
- для твердеющих смесей (сдвиг конуса 8 см) – около 50 тыс. м³;
- для мелкоизмельченных углей – не менее 5 млн. т;
- для концентратов руд и хвостов руд цветных металлов до 1–1,5 млн. т.

При этом следует учитывать, что износ за счет увеличения диаметра труб уменьшается примерно пропорционально корню квадратному из отношения диаметров труб.

Срок службы прорезиненных гофрированных шлангов в 3–4 раза выше, чем фасонных участков стальных труб.

Износостойкость стальных высокоуглеродистых труб повышается по сравнению с трубами из обычной стали в 1,4–1,5 раза, а термически закаленных труб в 1,75 раза. Срок службы технологических трубопроводов повышается при регулярном поворачивании труб (для достижения равномерности изнашивания стенок) на 90° в 1,5–3 раза для крупных и мелких материалов. Рекомендуют предусматривать не менее чем четырехкратное поворачивание труб.

На изнашивание труб значительное влияние оказывают условия эксплуатации (периодичность работы, качество монтажа, содержание рН в воде, свойства материалов в воде и т. п.). Поэтому в особо ответственных случаях требуются предварительные испытания на моделях по уточнению сроков службы труб на конкретных материалах. Наибольший срок службы труб наблюдается при критических (или близких к ним) скоростях движения гидросмесей.

Особое внимание следует обращать на качество монтажа трубопроводов. Например, на установках шахтного гидротранспорта угля износ стенок прямолинейных отрихтованных участков труб диаметром $D = 300$ мм до поворачивания оценивается пропуском до 200 тыс. т угля класса 0–25 мм, а на искривленных – в 1,5 раза меньше. Трубы диаметром 200 мм пропускают до 400 тыс. т угля [6].

На хвостопроводах с диаметром труб 400 мм колено с углом поворота 90°, расположенное на расстоянии 0,3–0,5 м от нагнетательного патрубка, изнашивается через 3 месяца; между тем колена на горизонтальных участках трубопровода служат в 4–5 раз дольше.

Наиболее эффективный способ резкого повышения долговечности труб – применение армирования, легированных сталей, а также защитных силикатно-эмалевых покрытий или остеклование.

6.4. Примеры технологических и эксплуатационных характеристик некоторых установок

Транспортная система для медного концентрата компании «Кеннекот Коппер Корп.» (штат Аризона, США) с трубопроводом протяженностью около 880 м пропускает в 1 мин от 1,39 до 1,7 м³ гидросмеси. Один трубопровод проложен на металлических опорах и собран из стальных труб диаметром 150 мм и толщиной стенок 7 мм на быстроразъемных соединениях. По трассе имеется восходящий вертикальный участок [7].

Трубопровод оборудован головной и перекачной станциями с двумя последовательно соединенными центробежными насосами типа 10,7 РД5 С, армированными резиной; всего четыре насоса – два в работе и два в резерве; приводом, регулируемым по числу оборотов с 1100 до 1750 об/мин (мощности насосов на перекачных станциях соответственно равны 30 и 37,5 кВт).

Крупность частиц концентрата: 65 мкм – 1,2 %; 100 мкм – 4,4 %; 150 мкм – 7,6 %; 200 мкм – 11,0 %; 200 мкм – 75,8 %.

Плотность гидросмеси доходит до 1270 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1 (по массе)	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод ст.)
4200	0,27	$\geq 1,51$	3,3	65(65)

были установлены для условий подачи концентрата от концентратора к сгустителям и затем к фильтр-прессам. Системы успешно эксплуатируют с 1988 г. Предполагают в связи с расширением производства соорудить два параллельных трубопровода.

Транспортная система для концентрата редких металлов предприятия «Дюпон де Химоус и Комп.» (Штат Флорида, США) протяженностью 4,8 км имеет производительность около 1,21 м³/с. Трубопровод горизонтальный диаметром 100 мм проложен от обогатительной фабрики к заводу, металлические трубы с толщиной стенок 6 мм соединены фланцами.

Транспортная система оборудована семью перекачными станциями (на каждой станции два насоса, один в резерве). Насосы центробежные, армированные резиной, со скоростью вращения рабочего колеса 1300 об/мин (мощность каждого насоса составляет 37,5 кВт); привод на каждой перекачной станции выполнен от одного электродвигателя через текстурную (ременную) передачу. Расстояние

между перекачными станциями составляет около 520 м. Крупность частиц концентрата: 40 мкм – 100 %. Плотность гидросмеси 1360 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
3400	0,4	2,45	3,5	168(168)

были установлены по условиям технической целесообразности выполнения транспортной системы с ограниченным грузопотоком. Принятое значение концентрации примерно на 35 % ниже максимально возможного (граничного) значения по условию реологических свойств гидросмеси.

Транспортная система для угля компании «Пенсильвания Пауэр энд Лайт Комп.» (штат Пенсильвания, США) протяженностью трубопровода около 500 м по горизонтали и 75 м по вертикали рассчитана на производительность по гидросмеси, равную 18,2 м³/мин. Трубопровод диаметром 300 мм проложен от шахты до обогатительной фабрики; стальные трубы с толщиной стенок 17,2 мм сварены между собой.

Транспортная система оборудована двумя перекачными станциями (на каждой станции два насоса, один в резерве). Насосы центробежные с рабочими колесами и кожухом из высоколегированной стали; скорость вращения составляет 875 об/мин, мощность двигателя каждого насоса 187,5 кВт. Система работает круглые сутки.

Крупность угля (со значительным содержанием породы) доходит до 20 мм. Плотность гидросмеси не менее 1060 кг/м³, производительность по углю равна 170 т/ч. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
1850	0,133	4,3	5,8	105(105)

были установлены по условиям процесса обогащения. Трубопровод был заменен после пяти лет эксплуатации установки, что соответствует 3,75 млн т транспортированного угля (без учета породы). Намечают полностью автоматизировать транспортную систему. Стоимость ее сооружения составляет 65 тыс. долларов, эксплуатационные расходы 3,44 цента на 1 т сухого угля.

Транспортная система для хвостов железных руд предприятия «Аллен – Шерман Хофф Комп.» (США) протяженностью трубопровода 5,33 км по горизонтали имеет производительность по гидросмеси, равную 21,4 м³/мин. Трубопровод диаметром 400 мм проложен по почве на легких опорах и собран из сварных спиральных труб. Подъем трассы составляет 2°.

Транспортная система оборудована тремя перекачными станциями с центробежными насосами (на каждой станции два насоса, один в резерве), армированными резиной. Скорость вращения рабочих колес на различных насосах типа Д6-5, начиная с первого бустера, соответственно 710 (регулируемая), 610 и 575 об/мин. На трех станциях привод насосов осуществляется через текстропные передачи. Мощность двигателей равна 188 и 150 кВт соответственно.

Крупность частиц: 48 мкм – от 2 до 28 %, 65 мкм – до 90 %. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
3200–3400	0,2	2,87	1,9	103(103)

были установлены по условиям процесса обогащения. Транспортная система находится в эксплуатации с 1995 г.

Транспортная система для хвостов железных руд предприятия «Джонс энд Лафлин Стил Корп.» (Штат Нью-Йорк, США) протяженностью 1,53 км по горизонтали имеет производительность 16,1 м³/мин и состоит из трех параллельных линий труб диаметром 300 мм, проложенных на легких металлических опорах и соединенных фланцами; на отдельных участках отклонение в вертикальной плоскости составляет ±6 %. Толщина стенок труб на новой линии равна 12,5 мм, на старых линиях 6 мм.

Транспортная система оборудована на каждой линии двумя перекачными станциями (на каждой станции один центробежный насос в работе, один в резерве). Скорость вращения рабочих колес насосов составляет от 600 до 700 об/мин, мощность двигателей 150 кВт.

Крупность частиц: 48 мкм – 16 %. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
2700	0,24–0,27	3,6	3,7	122(122)

были установлены по условиям процесса обогащения. Транспортная система находится в эксплуатации с 1957 г. Стоимость сооружения равна 550 тыс. долларов, расходы на эксплуатацию составляют 12,5 центов на 1 т материала.

Намечают автоматизировать бустерные станции и ввести дистанционное управление. Для увеличения срока службы труб их периодически поворачивают на 120°.

Транспортная система для рудных шламов предприятия «Лоррэн голд Майнз, Лтд.» (Южно-Африканский Союз) протяженностью 9,4 км по горизонтали имеет производительность по гидросмеси, равную 3,3 м³/мин, выполнена в виде трубопровода диаметром 225 мм, проложенного между рудником «Лоррэн голд Майне» и заводом «Фредди Норс». Металлические трубы с толщиной стенок 4,7 мм соединены фланцами. Разность геодезических отметок равна +18 м.

Транспортная система оборудована четырьмя перекачивающими станциями; на каждой из них два насоса (один в резерве). Для гидросмеси используют центробежные насосы со скоростью вращения рабочего колеса 870 об/мин, мощностью 45 кВт каждый.

Крупность руды: в основном класс – 200 мкм. Плотность гидросмеси 1480–1500 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
2700	0,5	1,32	1,66	182(182)

были установлены по условиям перемещения гидросмеси с максимально возможной концентрацией (без образования реологических свойств). Систему эксплуатируют с 1987 г.

Транспортная система для мелких классов угля на предприятии «Хармар Коул Комп.» (штат Пенсильвания, США) протяженностью 790 м по горизонтали имеет производительность по гидросмеси 2,8 м³/мин. Трубопровод диаметром 150 мм с толщиной стенок 6,2 мм проложен по почве с подъемом трассы, равным 28 %. Стальные трубы соединены вращающимися фланцами. Разность геодезических отметок равна +78 м.

Транспортная система оборудована тремя перекачными станциями (на каждой станции работает один насос). Насосы центробежные 5 дюймов типа СТ со скоростью вращения рабочего колеса до 1340 об/мин приводятся через текстропную передачу от электродвигателя мощностью 37,5 кВт.

Крупность угля: в основном класс ~ 10 мкм, максимальная крупность 13 мм. Плотность гидросмеси 1200–1220 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
1500–1550	0,5–0,55	2,4	5,4–6,4	140(140)

были установлены по условиям перемещения гидросмеси с максимально возможной концентрацией. Систему эксплуатируют с 1987 г.

Транспортная система для хвостов обогащения железной руды на предприятии «Вэлхэм Корпуолл» (штат Пенсильвания, США) протяженностью 2,65 км по горизонтали (подъем 45° в начале трассы, затем подъем в 3° на протяжении 1,47 км) имеет производительность по гидросмеси, равную 6,08 м³/мин. Трубопровод диаметром 250 мм проложен на опорах.

Транспортная система оборудована перекачной станцией; на обеих станциях по два насоса, один в резерве. Центробежные насосы типа С-6-5 и С-10-5 для гидросмеси соединены с электродвигателями – для первой станции мощностью 75 кВт через гидравлическую муфту, а для второй станции мощностью 56 кВт через тексотропную передачу.

Крупность частиц: 100 мкм – 16 %, 325 мкм – 73,8 %. Плотность гидросмеси равна 1300 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
3000	0,35	2,08	1,47	56,5(56,5)

были установлены с учетом сгущения смеси после процесса обогащения. Система находится в эксплуатации с 1988 г.

Транспортная система для урансодержащих песков (Южно-Африканский Союз) протяженностью 18,8 км по горизонтали и производительностью 1,07 м³/мин представляет собой трубопровод диаметром 150 мм, оборудованный поршневыми насосами (один в работе и один в резерве).

Крупность частиц: основная фракция – 100 мкм. Плотность гидросмеси равна 1400 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
2700	0,5	0,97	0,85	281(281)

были установлены по условиям перемещения гидросмеси с максимально возможной концентрацией. В процессе эксплуатации обнаружены в отдельных случаях реологические свойства гидросмеси, вносящие осложнения в эксплуатацию трубопровода при $s_1 > 0,5$.

Транспортная система для фосфатной руды предприятия «Америкэн цианомид Ко.» (штат Флорида, США) протяженностью 6,06 км по горизонтали и производительностью 28,5 м³/мин состоит из трубопровода диаметром 400 мм, который проложен по почве между карьером и заводом; стальные спиральные трубы с толщиной стенки 7,8 мм соединены фланцами. Подъем трассы равен 2°.

Транспортная система оборудована семью насосными агрегатами (дополнительно на всю систему предусмотрено три насоса в резерве). Первая бустерная станция расположена на расстоянии в 1,5 км от головной станции. Минимальная скорость регулируемого привода равна 585 об/мин (всего пять ступеней регулирования). Установочная мощность двигателей насосов составляет от 590 кВт.

Крупность руды: 200–12,5 мм – 15 %; от 12,5 мм до 20 мкм – 10 %, 20–35 мкм – 12 %; 35–150 мкм – 28 %; – 150 мкм – 35 %. Плотность гидросмеси 1250–1300 кг/м³. Технологические параметры транспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
2650–2750	0,35	3,6	3,0	360 (360)

были установлены по условиям перемещения гидросмеси с максимальной концентрацией для данного материала. Капитальные затраты на трубопровод и силовое оборудование составляют 215 тыс. долларов, эксплуатационные расходы – от 3,5 до 6 центов на 1 м³·км. Эксплуатируют систему с 1998 г.

Другая транспортная система данного предприятия для фосфатной руды протяженностью до 6,4 км по горизонтали и производительностью от 44,65 до 55,86 м³/мин состоит из трубопровода диаметром 500 мм, проложенного по почве с подъемом до 5°. Стальные

трубы с толщиной стенок 9,4 мм соединены фланцами. Транспортная система оборудована девятью насосными агрегатами (дополнительно на всю систему предусмотрено пять насосов в резерве). Скорость вращения рабочих колес насосов равна 514 об/мин. Два насоса (для одной перекачной станции) приводятся двигателями мощностью по 940 кВт, а на остальных перекачных станциях установлены двигатели мощностью по 450 кВт.

Крупность руды примерно такая же, как для первой установки, но с большим содержанием класса 12,5 мм. Плотность гидросмеси равна 1,350 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
2700	0,4	3,6–4,5	4,0	390 (390)

были установлены по условиям перемещения гидросмеси с максимальной концентрацией для данного материала. Капитальная стоимость всего сооружения составляет 2 млн. долларов; эксплуатационные затраты – около 3 центов на 1 м³.

Транспортная система для никелевого шлака предприятия «Интернейшенэл Никель Ком.» (Штат Манитоба, Канада) протяженностью около 310 м по горизонтали имеет производительность по гидросмеси, равную 3,42–4,18 м³/мин. Разность геодезических отметок составляет +7 м. Трубопровод с внутренним диаметром 125 мм армирован резиной.

Транспортная система оборудована четырьмя насосами для гидросмеси (два в работе и два в резерве) типа ВС-1-3-5. Крупность шлака: 10 мкм – 3 %. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
3500	0,1–0,2	3,3–4,0	11	42,1 (42,1)

были установлены по условиям грануляции шлака. Эксплуатируют систему с 1959 г.

Транспортная система для хвостов медных руд предприятия «Уайт найн коппер» (штат Мичиган, США) протяженностью 1,89 км по горизонтали и производительностью 54 м³/мин выполнена в виде трубопровода диаметром 600 мм, проложенного на опорах. Трубо-

провод состоит из стальных труб с толщиной стенок 11 мм. Подъем трассы составляет 7°.

Транспортная система оборудована четырьмя насосами для гидросмеси (из них два в резерве), армированными резиной. Насосы типа 14" × 12" приводятся от электродвигателей мощностью по 150 кВт через тексропную передачу, скорость вращения рабочего колеса равна 715 об/мин.

Крупность хвостов: 65 мкм – 100 %. Производительность системы по материалу равна 680 т/ч. Плотность гидросмеси составляет 1125 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод.ст.)
2700	0,175	3,21	1,34	32,1 (32,1)

были установлены по технологии обогащения. Эксплуатируют систему с 1983 г. Применяют последовательную работу насосов на одной станции.

На ТЭЦ «Сейф Харбор» в этом же районе транспортная система золы протяженностью 1,36 км по горизонтали и производительностью по гидросмеси 1,81 м³/мин состоит из трубопровода диаметром 150 мм, проложенного по эстакаде; толщина стенок труб равна 7 мм. Подъем трассы составляет 30° (разница геодезических отметок + 110 м).

Транспортная система оборудована шестью центробежными насосами для гидросмеси (без резерва) со скоростью вращения рабочего колеса 1050 об/мин. Основные детали насосов выполнены из высокоуглеродистой стали. Мощность электродвигателей насосов составляет 22,5 кВт.

Крупность золы: 270 мкм – 92 %. Плотность гидросмеси равна 1100 кг/м³. Технологические параметры системы гидротранспорта:

ρ_m , кг/м ³	S_1	u , м/с	i , %	P , Н/см ² (м вод. ст.)
2400	0,17	1,61	3,1	167 (167)

были установлены по условиям мокрого золоудаления. Капитальные затраты на сооружение транспортного комплекса равны 80 тыс. долларов; эксплуатационные расходы составляют 10,4 цента на 1 т сухой золы. Систему эксплуатируют с 1996 г.

В Чили в 1999 г. компания «Анаконда Сальвадор» ввела в эксплуатацию трубопровод длиной 21 км для самотечной гидротранс-

портировки медного концентрата с обогатительной фабрики «Эль Сальвадор» на завод в г. Потрерильос [8].

На обогатительной фабрике медный концентрат с содержанием меди 48–55 % после сгущения в сгустителе диаметром 45,7 м подается в приемник, откуда насосом перекачивается в резервуар емкостью, обеспечивающей прием суточного количества концентрата. Для предотвращения осаждения твердых частиц в резервуаре поддерживается непрерывная циркуляция гидросмеси. Кроме того, гидросмесь перемешивается с помощью сжатого воздуха.

На всей трассе с уклоном 3–6,5°, за исключением последнего участка, проложен стальной трубопровод диаметром 152 мм, покрашенный алюминиевой краской. На последнем участке длиной около 350 м с весьма значительным уклоном (до 40°) было проложено два трубопровода (один в резерве) в связи с предполагаемым большим износом труб, так как в этом месте скорость потока, не полностью заполняющего трубу, достигает 6,5 м/с. Однако эти опасения не оправдались – износ оказался весьма незначительным.

При содержании 45 % твердого материала (по массе) расход гидросмеси по трубопроводу составил около 2,5 м³/мин, или около 800 т концентрата в сутки. Трубопровод уложен на бетонных подпорках или местами на отдельных стальных опорах с бетонными основаниями. Расстояние между опорами 6 м.

Гидросмесь из трубопровода поступает в распределительный резервуар, а из последнего – в два сгустителя диаметром по 12,2 л и высотой по 7,6 м каждый для предварительного обезвоживания. Емкость каждого сгустителя около 1000 т концентрата (при 50 % твердого материала). Некоторое время концентрат отстаивается и при 70 % твердого материала загружается в железнодорожные вагоны емкостью 50 т с донными выпусками, снабженные козырьками во избежание разбрызгивания при транспортировке.

Опыт успешной эксплуатации показал, что по трубопроводу диаметром 152 мм можно перемещать до 2000 т концентрата в сутки с содержанием его в гидросмеси до 60 % (по массе). В настоящее время намечают удлинить этот трубопровод еще на 96 км, чтобы подавать концентрат по трубопроводу к порту.

В Северной Родезии (предприятие «Бэнкрофт») рудный концентрат подается на высоту 400 м по трубе диаметром 210 мм в количестве 3 млн. т/год, скорость гидросмеси 2,2 м/с и Т:Ж = 1:1,5 (по массе).

В КНР на Дунчуанском горнорудном комбинате с 1959 г. эксплуатируют самотечную гидротранспортную систему медных концентратов протяженностью 29 км. По чугунным трубопроводам (их всего 5) диаметром 400 мм с обогатительной фабрики на завод транспортируются концентраты крупностью 200 мкм – 60 %; содержание твердого материала в гидросмеси составляет 20% (по массе). Гидравлический уклон равен 4°. Для саморегулирования напора в трубах по трассе через 3–7 км установлены разгрузочные баки высотой 3–4 м.

Опыт применения гидротранспортирования урановых и золото-содержащих руд изложен в работе [4].

Для транспортирования гильсонитовой руды с месторождения «Бонанза» (штат Юта, США) до завода «Грэнжаксен» (штат Колорадо) с 1987 г. эксплуатируют магистральный трубопровод [9]. Руда, добываемая гидравлическим способом в количестве 700 т/сутки, транспортируется по трубопроводу диаметром 152 мм на расстояние 115 км.

Транспортная система оборудована тремя одноцилиндровыми плунжерными насосами (один резервный) с электродвигателями мощностью 375 кВт. Два насоса соединены параллельно. Максимальное давление, развиваемое насосной станцией, составляет 1550 Н/см² (155 ат). Гидросмесь с тонкоизмельченной рудой класса 8 мкм – 95 % подается из смесителей в зумпф головной станции циркуляционными насосами. В зависимости от поступления руды концентрация гидросмеси поддерживается в пределах от 20 до 45 % твердого материала (по объему) при содержании частиц крупностью 0,5 мм – 45 %. Скорость транспортирования достигает 1,5 м/с.

Трубопровод по трассе пересекает горный перевал Бук-Клифф высотой 2,5 км и по висячим мостам перекинут через два ущелья шириной 180 и 210 м. На самой высокой точке трассы предусмотрен водонапорный резервуар. В случае закупорок в трубопроводе трубы промывают водой. Для этого открываются соответствующие задвижки на водопроводе. Управляют задвижками с головной насосной станции в г. Бонанза.

В трассу трубопровода включена труба, облученная радиоактивными изотопами. По величине изменения радиоактивности протекающей гидросмеси определяют степень износа труб. Для уменьшения коррозии в гидросмесь добавляют воду сернокислого натрия

10 г/м³, который поглощает свободный кислород. Срок службы нагнетательных клапанов насосов составляет 3 мес., плунжера 6 мес.

В результате экономии, которую получили, применив гидротранспорт вместо автомобильного транспорта (дешевле примерно в 5 раз), трубопровод стоимостью 2 млн. долларов окупился за 2 года.

На руднике «Виргиния» (Южная Африка) измельченная железная руда с содержанием частиц крупностью 200 мкм – 98 % и плотностью 3000 кг/м³ транспортируется по трубопроводу протяженностью 4,8 км на обогатительную фабрику [10]. Система выполнена из труб диаметром 125 мм с головной и тремя бустерными насосными станциями. Насосы футерованы резиной. В зумпфе головной станции выполнен агитатор для перемешивания рудной гидросмеси. Плотность гидросмеси равна 1400 кг/м³, рабочая скорость составляет 1,35 м/с; потребляемый напор 140 Н/см² (140 м вод. ст.). Опыт эксплуатации трубопровода показал, что износ труб незначителен.

Капитальные затраты составили 41,6 тыс. фунтов стерлингов. Затраты на перекачку 1 т руды складываются в основном из расходов на воду и электроэнергию и равны 2,1 пенса.

Другим примером перекачки железной руды в Южной Африке является гидротранспортная установка в Даггафонтейне. Измельченные руды бурого железняка в количестве 45 т/ч транспортируются по трубопроводу диаметром 125 мм на расстояние 2,8 км. Скорость движения гидросмеси плотностью 1380–1480 кг/м³ составляет 1,34 м/с, необходимый напор 55 Н/см² (55 м вод. ст.).

Компанией «Парсонс Джурден Корпорейшин» (США) в 1963 г. был предложен проект магистрального трубопроводного транспорта железной руды на расстояние 805 км с карьеров «Месаби» у канадской границы на металлургические заводы штатов Индиана и Пенсильвания [11]. Добываемая на этих карьерах руда (таконит) в количестве 10 млн т/год с содержанием железа около 26 % подвергается дроблению и измельчению до крупности 0,05 мм для получения концентрата с содержанием железа до 65 %. Перед металлургическим переделом концентрат подвергают окомкованию.

Преимущества гидротранспортирования концентрата следующие: значительное снижение транспортных расходов, так как не нужно многократно перегружать руду, а также доставлять на рудники топливо и добавки для окомкования; сооружение установок для окомкования при металлургических заводах, благодаря чему не нужно создавать значительные запасы руды на карьерах; уменьшение по-

требности в рабочих на рудниках, что имеет большое значение для этого района с суровой зимой и небольшой плотностью населения (в районах металлургических заводов имеется избыток рабочей силы); возможность снижения расходов на окомкование, поскольку среднегодовая температура в районе металлургических заводов выше и можно использовать тепло отходящих газов доменных печей для окомкования концентратов руды.

При строительстве трубопровода предполагают использовать трубы диаметром 407–458 мм. Содержание железной руды в гидро-смеси должно составить около 60 % общей массы. На каждой из 10 перекачных станций, расположенных через 80,5 км, намечается использовать поршневые насосы высокого давления.

Капитальные затраты на сооружение магистрального трубопровода должны составить 70 млн долларов. Эксплуатационные расходы за 15 лет эксплуатации, включая амортизацию, могут быть снижены с 1,75 до 1,5 долларов/т и даже меньше, тогда как стоимость перевозки руды по железной дороге втрое дороже.

Эффективность применения трубопроводного транспорта в металлургическом производстве и в технологических комплексах на открытых и подземных разработках доказана многолетним опытом отечественной и зарубежной практики. Как было показано выше на отдельных примерах, применение гидро- и пневмотранспорта более эффективно по сравнению с другими видами транспорта при технологическом сочетании транспортирования в воздушной или жидкой среде с другими процессами (гидравлическим разрушением или смывом материалов, подготовкой горной массы для последующих процессов обработки сырья, грануляцией, пылеулавливанием в скрубберах, электрофильтрах и т. п.) при стесненных условиях цехов и горных выработок, когда гибкость и маневренность транспорта имеют первостепенное значение для избежания больших капитальных вложений по отдельным сооружениям; выполнении вспомогательных трудоемких процессов (подача бетонных и твердеющих смесей, очистка водосборников, погрузочно-разгрузочные и др. работы); при создании единых топливно-энергетических, горнометаллургических и других комплексов предприятий по добыче, обработке и потреблению сырья на основе трубопроводного транспорта; при размещении отходов производства с удалением отвалов от городов и поселков на значительные расстояния.

Эффективность гидравлического транспорта определяется в первую очередь крупностью перемещаемых материалов, их абразивностью, а также возможностью достижения высоких концентраций (рис. 6.1) в транспортных системах. О степени эффективности перемещения материалов различной крупности этим видом транспорта можно судить ориентировочно по таким данным: расходы на перемещение одинакового количества горной породы классов 0–0,5; 0,5–1; 1–3 и 10–50 мм на 1 т км относятся как 1:2:3,5:10. При этом следует учитывать, что эффективность транспорта в конечном итоге оценивается по основным технико-экономическим показателям.

При применении трубопроводов транспортирование осуществляют по кратчайшей трассе: легко достигается преодоление естественных и искусственных препятствий. Расход металла в 1,5–2 раза меньше, чем при железнодорожном и конвейерном транспорте. Коэффициент использования гидротранспортных установок во времени достигает 0,75–0,9, в то время как коэффициент использования железнодорожного и автотранспорта не превышает 0,65.

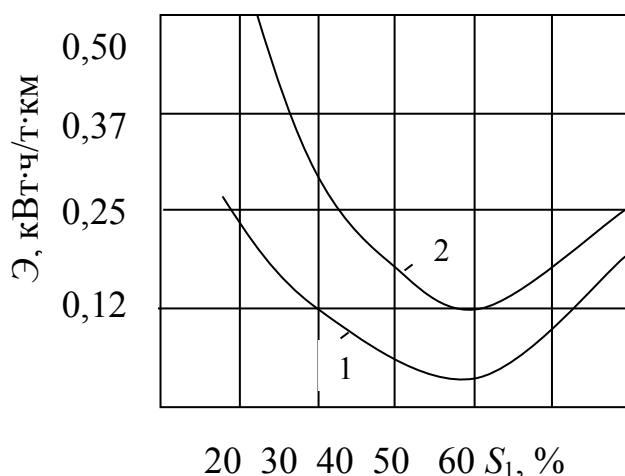


Рис. 6.1. Изменение энергоемкости гидравлического транспортирования \mathcal{E} в зависимости от концентрации гидросмеси S_1 с мелкими классами угля (1) и магнетита (2)

При гидротранспорте примерно 90–95 % рабочего времени расходуется на перемещение материала. При железнодорожном и автотранспорте только 30–50 % рабочего времени расходуется на движение с грузом, а остальное время затрачивается на погрузку, разгрузку, простои и движение порожних емкостей. На обслуживание систем гидротранспорта при современном уровне техники рабочих занято в 1,5–2 раза меньше, чем при колесном транспорте.

Применение гидравлического транспорта особенно эффективно в тех случаях, когда он органически связан с технологическим процессом разработки или переработки материала. Например, средняя стоимость транспортирования 1 м^3 вскрышных пород при различных видах транспорта на карьерах Кузбасса следующая: при автомобильном 0,63, железнодорожном 0,52 и гидравлическом 0,22 руб. Расход металла на вскрышные работы карьеров комбината «Кузбассуголь» при гидротранспорте в 2–5 раз меньше, чем при экскаваторных работах с железнодорожным и автомобильным транспортом. В ФРГ переход на гидротранспортирование калийных солей на руднике «Карл Либкнехт» обеспечил снижение затрат на транспорт на 25 %, а трудовых затрат – на 40 %.

На гидротранспорте в технологических комплексах производства производительность рабочего достигает 150 т в смену. Расход электроэнергии составляет 0,5–1 кВт·ч на 1 т·км, а затраты на транспортирование в 1,2–2 раза меньше, чем при железнодорожном и автомобильном транспорте [12, 13].

Трубопроводный транспорт на внешних коммуникациях предприятий выполняют в виде магистральных систем, обычно со значительными грузопотоками. О значении этого вида транспорта можно судить, например, по таким данным: для современных крупных электростанций доля стоимости транспортирования топлива от шахты составляет в стоимости 1 кВт·ч электроэнергии от 22 до 28 %, а стоимость топлива франко-шахта 45–55 %.

Институтом ВНИИПТМашом и при участии ИГД АН РАН ООО «Гидромеханизация» исследована эффективность применения различных видов транспортирования сыпучих грузов на большие расстояния. Данные этих исследований (без учета затрат на обезвоживание) представлены в табл. 6.3–6.6.

Было установлено, что гидротранспортирование экономически эффективно по сравнению с другими видами транспортирования для песка при грузообороте 1 млн т в год и расстоянии до 22 км и при грузообороте 8 млн т в год и расстоянии 6 км; для концентрата железной руды при грузообороте 1 млн т в год и расстоянии 6–200 км, при грузообороте 2 млн т в год на всех расчетных расстояниях, при грузообороте 3 млн т в год и расстоянии 55 км, при грузообороте 5 млн т в год и расстоянии 30 км, при грузообороте 10 млн т в год и

расстоянии 20 км; для угля класса 0–6 мм при грузообороте до 10 млн т в год и расстоянии от 4 до 200 км.

Детальные экономические проработки по установлению эффективности различных видов транспорта выполнены в США [14]. Цель работы заключалась в определении наиболее экономичного способа получения энергии, начиная от устья шахты и кончая электростанцией, для района, расположенного от Западной Виргинии до Восточного побережья.

Таблица 6.3

Капиталовложения при различных видах транспорта
железного концентрата (Т:Ж = 1:5), млн руб.

Виды транспорта	Грузооборот, млн т/год											
	1				5				10			
	Протяженность транспортирования, км											
	5	50	100	200	5	50	100	200	5	50	100	200
Ленточный конвейер	0,75	7,5	15	30	1,7	17	34	68	2,2	22	44	88
Канатные дороги	0,45	3,62	6,97	13,87	2,23	21,2	—	—	—	—	—	—
Гидротранспорт	0,18	1,6	3	5,8	0,43	3,5	6,6	12,8	0,72	5,8	11	21,4
Железнодорожный транспорт:												
широкой колеи	0,65	3,95	7,6	15	1,36	6,05	11,6	22,4	2,25	10,35	19,4	37,6
узкой колеи	0,63	4,07	7,9	15,58	1,44	6,4	12	23	—	—	—	—
Автотранспорт	0,75	6	11,5	—	1,77	11,75	22,5	—	—	—	—	—

Таблица 6.4

Эксплуатационные расходы при применении различных видов
транспорта, млн. руб.

Виды транспорта	Грузооборот, млн т/год											
	1				5				10			
	Протяженность транспортирования, км											
	5	50	100	200	5	50	100	200	5	50	100	200
Ленточный конвейер	0,29	2,9	5,8	11,6	0,53	5,3	10,5	21	0,85	8,4	16,8	33,6
Канатные дороги	0,063	0,48	0,92	1,82	0,32	2,38	-	-	—	—	—	—
Гидротранспорт	0,095	0,52	1	1,96	0,21	1,45	2,82	5,55	0,3	2,75	5,4	10,7
Железнодорожный транспорт:												
широкой колеи	0,135	0,355	0,57	1	0,34	0,8	1,33	2,39	0,58	1,38	2,32	4,09
узкой колеи	0,15	0,455	0,79	1,47	0,5	1,4	2,4	4,4	—	—	—	—
Автотранспорт	0,22	1,5	2,9	—	1	6,9	13,5	—	—	—	—	—

Таблица 6.5

Производительность труда при применении различных видов транспорта
на 1 рабочего в год, тыс. т

Вид транспорта	Протяженность транспортирования, км								
	5			25			100		
	Грузооборот, млн. т/год								
	1	5	25	1	5	25	1	5	25
Ленточный конвейер	70	250	–	30	87	330	10	24	107
Канатные дороги	42	–	–	14	–	–	–	–	–
Гидротранспорт	68	238	480	45	160	370	18	70	200
Железнодорожный транспорт:									
широкой колеи	10	32	132	7,4	22	65	3,8	10	22
узкой колеи	7,4	7	–	5,4	6	–	2,6	3	–
Автотранспорт	18	19	–	5	5	–	1,6	1,3	–

Таблица 6.6

Расход металла при применении различных видов транспорта
(на 1000 т грузооборота), т

Вид транспорта	Протяженность транспортирования, км								
	5			25			100		
	Грузооборот, млн. т/год								
	1	5	25	1	5	25	1	5	25
Ленточный конвейер	1	0,36	0,16	4	1,4	0,77	17	6	2,9
Канатные дороги	0,45	–	–	1,65	–	–	–	–	–
Гидротранспорт	0,45	0,2	0,12	1,54	0,8	0,41	5,8	2,85	1,85
Железнодорожный транспорт:									
широкой колеи	1,12	0,5	0,42	3,5	1,1	0,74	12	3,5	2
узкой колеи	0,75	0,4	–	2,5	1,1	–	9,6	3,6	–
Автотранспорт	0,15	0,15	–	0,5	0,5	–	1,9	1,9	–

При расчетах вариантов трубопроводного транспорта, выполненных сотрудниками Горного бюро США, были использованы две технологические схемы обработки и сжигания сгущенной гидросмеси – при содержании влаги 30 и 17 % (при этом не учитывали дополнительной экономии, полученной в результате удешевления погрузочно-разгрузочных работ на шахте и электростанции).

В расчетах эффективности применения железнодорожного транспорта была принята наиболее совершенная технология, еще не внедренная в практику, – перевозка маршрутными (челночными) составами длиной 3,2 км (в составе 250 вагонов грузоподъемностью

100 т). В этом случае обеспечивается возможность снижения тарифов на перевозку угля. Прямые расходы железных дорог на эксплуатацию оборудования могут быть сведены при четком графике до 1,6 доллара на 1 т. Предполагается эксплуатация таких составов без расцепления со скоростью движения до 100 км/ч. В табл. 6.7 приведены данные сравнительных экономических расчетов.

Таблица 6.7

Эффективность различных способов передачи энергии на расстояние 720 км при потреблении 9 млн. т. угля в год

Способ передачи энергии (топлива)	Капитальные вложения на 1 т в год	Эксплуатационные расходы на 1 т в год, дол.	Примечание
Трубопроводный транспорт	10,33	2,53	Для двух электростанций по трассе
Железнодорожный транспорт	Дополнительно 2,0	3,67	Маршрутными составами по 250 вагонов грузоподъемн. 100 т
Линии высокого напряжения:			
переменного тока	21,87	3,22	Система с высокой степенью надежности работы
постоянного тока	24,36	3,51	

Общая мощность электростанций была принята равной 3600 МВт. Ввиду большого расхода воды для охлаждения сочли целесообразным вместо одной электростанции принять четыре по 900 МВт, что обеспечивает необходимую гибкость при изменяющихся нагрузках и экономические преимущества перед одной электростанцией в сборе и передаче энергии в данном районе.

Срок службы электростанций, объединенных в единую энергосистему, принят равным 50 годам. Капитальные вложения на строительство электростанций составляют от 115 до 202 долларов на 1 кВт установленной мощности. Дополнительные капитальные затраты на сооружение градирен составляют около 1 доллара на 1 кВт установленной мощности. Были рассмотрены системы электропередачи переменного тока на 500 кВ и постоянного тока на 375 кВ с новейшим оборудованием. Расчеты показали, что эксплуатационные расходы на 1 т·км при использовании магистрального конвейера достигают 2 процентов, что в несколько раз больше, чем при применении железнодорожного транспорта. Капитальные вложения составляют 580 млн. долларов, что почти в 6 раз больше, чем при трубопроводном транспорте, а производительность одного рабочего в 3,5 раза меньше.

Выполненные сопоставления стоимости передачи энергии по линиям высокого напряжения, трубопроводным транспортом с его зарождающейся техникой и железной дорогой с самой совершенной

технологией показали, что разница в экономике существенна. Введение в строй данного трубопровода даст только первоначальную экономию в 15 млн долларов, высвободит рабочую силу на железнодорожном транспорте с зарплатой на сумму 13 млн. долларов в год, 14 тыс. грузовых вагонов и 100 тепловозов. Результаты исследований эффективности гидротранспорта в районе Донбасса, выполненные сотрудниками ДОНУГИ, приведены в табл. 6.8.

Таблица 6.8

Эффективность трубопроводного транспортирования угля класса 0–6 мм от гидрошахт на ГРЭС при грузопотоке 420 м³/ч

Способ передачи	Донбасс-Ялтинская ГРЭС	Донбасс-Ямская ГРЭС
Расстояние, км	161	103
Диаметр труб, мм	400	400
Расходы на 1 т·км, коп.:		
по трубопроводу	0,76	0,76
по железной дороге	1,60	1,60
Энергоемкость на 1 т·км, кВт·ч	0,11	0,13

Опыт эксплуатации магистральных трубопроводов гидравлического транспорта и проектные проработки показывают, что при перемещении угля мелких классов, мелкоизмельченных руд, концентратов руд и т. п. применение трубопроводов обеспечивает уменьшение затрат в 1,5–2 раза по сравнению с железнодорожным транспортом и в 2–3 раза по сравнению с автомобильным транспортом грузоподъемностью 3,5 т.

На рис. 6.2 изображен график, построенный по данным технико-экономического анализа [15] гидротранспорта угля при грузопотоке 1,3–1,7 млн т. В основу расчета положены результаты эксплуатации углепровода «Кадис-Истлейк». Из графика следует, что затраты на сооружение технологического комплекса пропорциональны расстоянию транспортирования, причем с увеличением длины транспортирования удельный вес затрат на линейную часть резко возрастает. При этом расходы на приготовление гидросмеси, обезвоживание и т. д. остаются постоянными.

Технологические комплексы гидравлического транспорта состоят из устройств для приготовления гидросмеси заданных параметров, головных и перекачных станций, трубопроводов и устройств для гидроаккумуляции, обезвоживания и др. Распределение затрат по этим элементам приведено ниже.

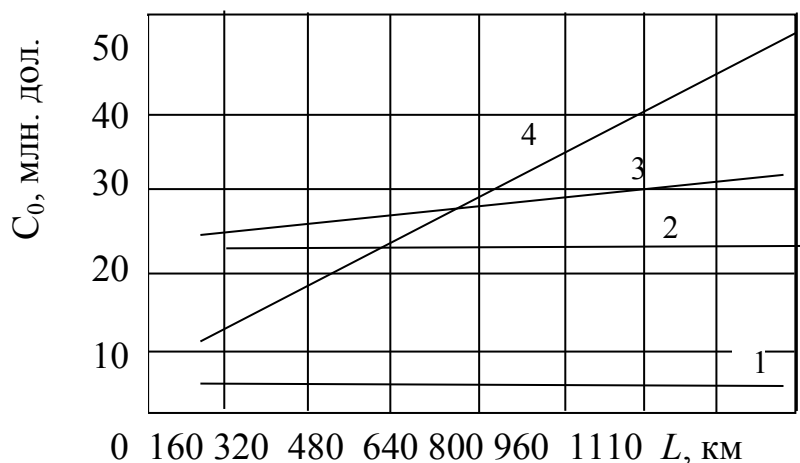


Рис. 6.2. Изменение капитальных затрат C_0 по отдельным элементам технологического комплекса транспортирования в зависимости от расстояния L :
1–4 – соответственно затраты на установки для приготовления гидросмеси, на обезвоживание и сушку, на использование насосных станций и полные расходы на сооружение с линейной частью (трубопровод)

В свою очередь эксплуатационные расходы на 1 т·км с увеличением длины трубопровода резко уменьшаются при расстояниях до 400–500 км. В общем случае эксплуатационные расходы на транспортирование 1 т топлива пропорциональны длине трубопровода (рис. 6.3).

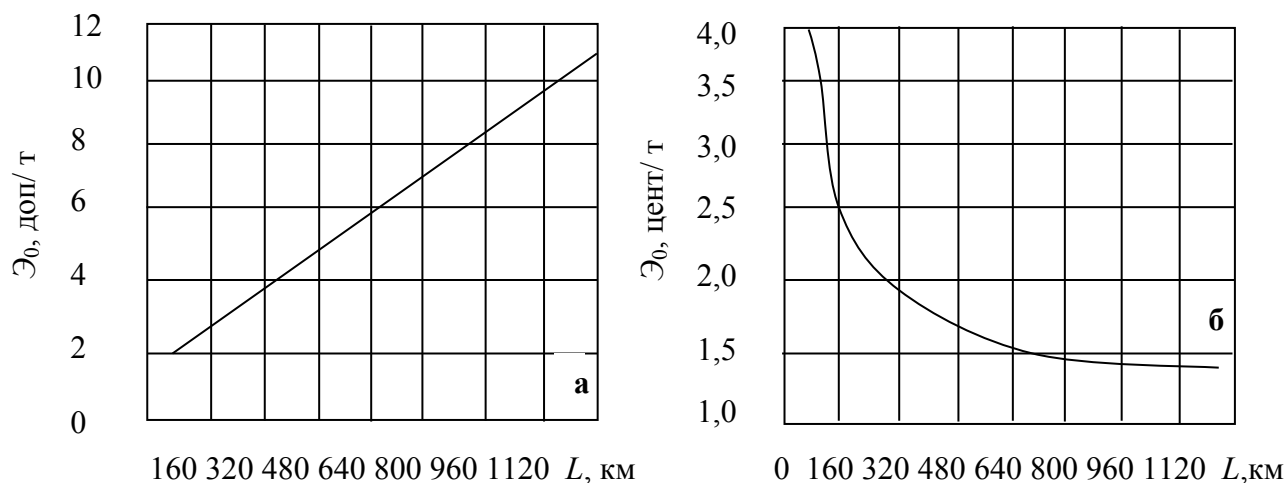


Рис. 6.3. Изменение эксплуатационных расходов \mathcal{E}_0 для технологического комплекса трубопроводного транспорта в зависимости от расстояния L_0
 $a - \mathcal{E}_0(L)$ на 1 т; $b - \mathcal{E}_0(L)$ на 1 т·км (для грузопотока 150 т/ч угля)

При рассмотрении различных вариантов магистрального гидро-транспортирования угля следует учитывать, что по транспортным расходам для классов 0–25 и 0–13 мм этот вид транспорта неэкономичен по сравнению с железной дорогой уже при расстояниях примерно 40–45 км. Если же учесть деградацию крупных частиц, то трубопроводы для этих классов углей следует предусматривать в проектах на расстояния до 25 км.

7. НАСОСЫ ДЛЯ ПНЕВМОГИДРОТРАНСПОРТА

Основными направлениями развития гидравлического транспорта в промышленности можно считать внедрение более мощного и износостойкого оборудования (уникальных насосов производительностью до 25 тыс. м³ по гидросмеси, питателей и эмалированных труб); применение этого вида транспорта в качестве технологического (с предварительной обработкой сырья) и магистрального для перемещения грузов на расстояния, исчисляемые километрами, а для передачи тонкоизмельченных материалов – на расстояния 100–200 км и более. Для пневматического транспорта – комплексное использование установок в технологических линиях производств и на погрузочно-разгрузочных работах, повышение мощности установок и износостойкости оборудования; создание магистральных пневмотранспортных систем.

На предприятиях металлургической и горной промышленности широкое распространение получили транспортные системы, оборудованные насосами различных типов для гидросмесей (в том числе землесосными снарядами). Внедряют в практику загрузочные устройства для высоконапорных установок.

Приведенные ниже сведения о новом оборудовании для напорного гидротранспорта существенно дополняют материалы книги автора [1] как по конструкциям, так и по результатам эксплуатации различного оборудования с повышенной износостойкостью за счет защитных силикатно-эмалевых покрытий.

В связи с абразивностью концентратов транспортируемый материал содержит 70 % SiO₂ (гранулометрический состав 0,064 мм – 80,7 %), пульпы отвальных хвостов с влажностью 67–71 %, содержащих оксид кальция (CaO) в пульпе 828 г/см³ и агрессивную щелочную среду pH = 11,8. Химический состав отвальных хвостов приведен в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Химический состав отвальных хвостов

Продукт	Zn	Pb	Sn	S	Fe	Ni	Sb	As	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cd	Al
Хв. отв., %	0,57	0,13	0,012	18,8	19,5	н. о.	0,006	0,077	1,76	39	8,2	н. о.	–

В связи с абразивностью гидросмесей и наличием в них твердых частиц, а иногда и крупных кусков насосы для гидросмесей существенно отличаются по форме и размерам проточных каналов по сравнению с центробежными насосами для воды. Площадь входа в рабочее колесо определяется максимальным размером частиц или кусков гидросмеси, рабочие колеса выполнены с меньшим числом лопаток и большей шириной, а также с параллельным расположением дисков.

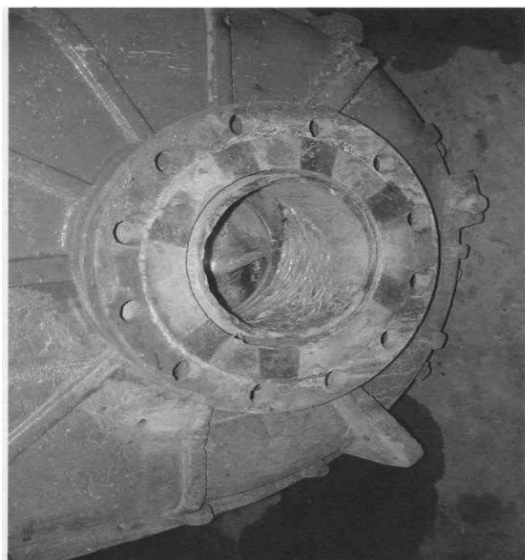
Для предотвращения заклинивания твердых частиц между колесом и нижней частью спирали оставляют значительное кольцевое пространство (диффузор).

7.1. Анализ сопротивления износу поверхностей из различных материалов

Износостойкость твердых поверхностей в значительной степени зависит от характера внешних механических воздействий, скорости скольжения, давления и состояния поверхности (шероховатости). Трение скольжения, являющееся результатом совместного действия перечисленных факторов, определяет механический износ поверхностей. Эмалирование поверхностей трубопроводов и оборудования (насосов) является одним из возможных способов уменьшения трения скольжения. Кроме того, эмалевое покрытие предохраняет поверхность металла от коррозии, которая возможна в производственных условиях.

Механический износ вызывается выламыванием и дроблением частиц в результате хрупкого разрушения материала под действием динамических механических нагрузений. Сопротивление износу – синоним понятий износостойкость, абразивная стойкость и стойкость на истирание. По разным методикам измерения износа (по потере массы или уменьшению блеска) получаются разные и трудно сравнимые результаты.

Следует различать износы поверхностный (первая стадия) и глубинный (вторая стадия), а также четыре элементарных процесса износа (абразивный, адгезионный, разрушающий и коррозионный) (см. рис. 7.1, *а, б, в*).



a



б



в

Рис. 7.1. Износ металла:
a – износ головки насоса; *б* – износ выходной трубы насоса;
в – износ внутренней поверхности насоса

Для начальной стадии износа характерно появление шероховатости поверхности и рассеяние света этой поверхностью, для продолжающегося износа – характерна потеря массы, которая в зависимости от времени описывается формулой:

$$\Delta m = abt - a^2 bc \left(1 - \exp \left(\frac{-1}{ac} \right) \right), \quad (7.1)$$

где *a* – унос массы на каждую точку воздействия; *b*, *c* – постоянные.

Простую эмпирическую формулу для износа трением можно выразить как:

$$\Delta m = at + bt^2, \quad (7.2)$$

где a и b – коэффициенты, зависящие от вида эмали.

О влиянии грузопотока на капитальные и эксплуатационные расходы можно судить по графикам рис. 7.2, 7.3. Здесь изображены режимы движения гидросмесей с максимальными концентрациями; основной класс материалов равен 0,25–0,07 мм.

Из графиков следует, что эффективность трубопроводного транспорта при заданных условиях (крупности, концентрации гидросмеси и др.) зависит в основном от грузопотока.

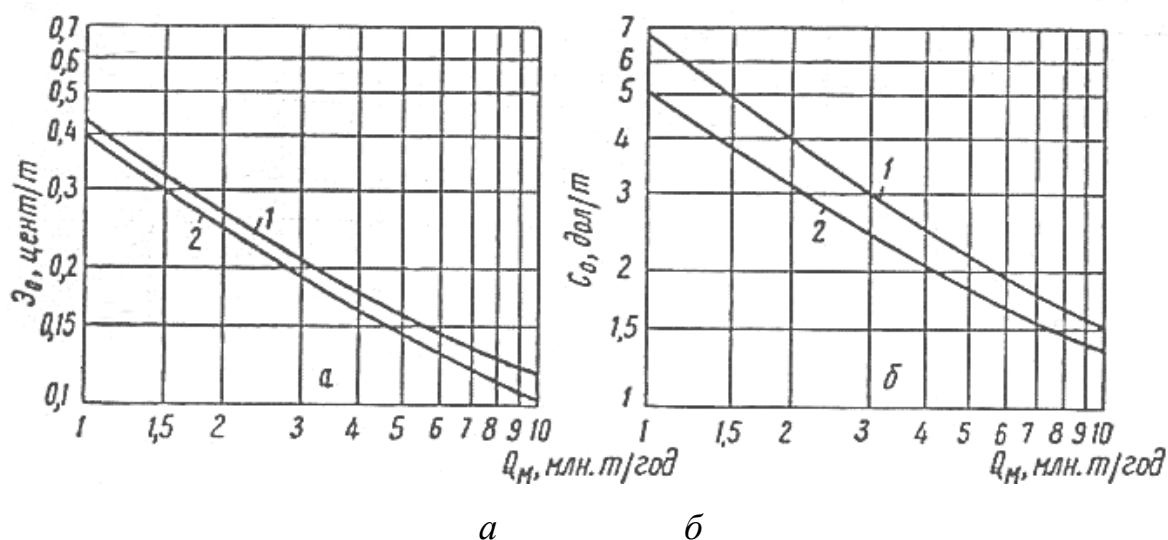


Рис. 7.2. Графики изменения расходов на гидротранспортирование угля (1) и магнетита (2) в зависимости от грузопотока Q_m :
 а – для эксплуатационных затрат \mathcal{E}_0 при транспортировании на 1 т·км;
 б – для капитальных затрат C_0 при транспортировании на 100 км

Поскольку в общих затратах на сооружение магистральных трубопроводов при больших расстояниях основная часть капитальных затрат приходится на линейную часть, то представляет интерес зависимость $C_0(D)$. Из графика (см. рис. 7.4) следует, что капитальные затраты значительно возрастают с увеличением диаметра трубопровода; при этом расходы на линейную часть трубопровода, зарытого в землю, существенно выше, чем для трубопровода, проложенного по поверхности земли.

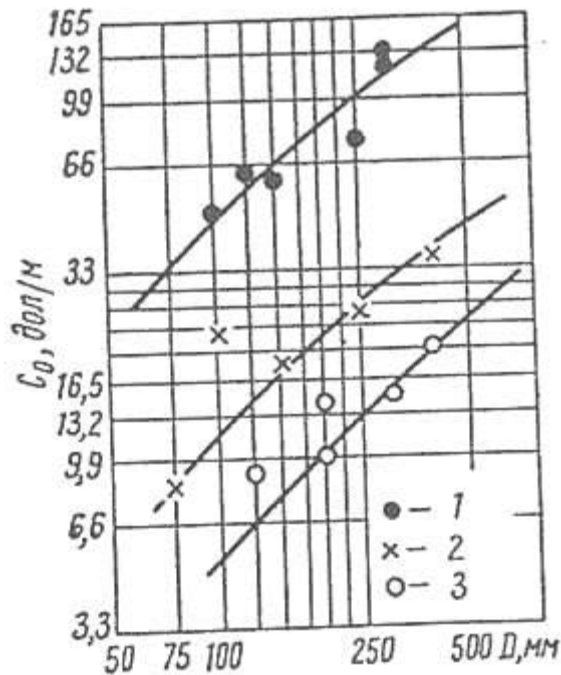


Рис. 7.3. Графики изменения затрат на сооружение гидротранспортной системы C_0 в зависимости от диаметра трубопровода D :

- 1 – общие затраты на сооружение транспортной системы;
 2 и 3 – соответственно затраты на линейную часть трубопровода, зарытого в землю и проложенного по поверхности земли

В случае применения транспортной системы с обратным возвратом воды стоимость второго трубопровода составляет 25 % стоимости основного (без учета экономии на осветление воды).

Механическое истирание определяется не только модулем упругости E ($A_G \approx 1/E$) и твердостью, но и вязкостью разрушения, а также хрупкостью (которая примерно пропорциональна отношению H/K_{IC}). Склонность к микроскопическим замазываниям у мягких эмалей может привести к меньшему истиранию, чем можно было бы ожидать согласно приведенным выше уравнениям. В соответствии с этим эмали с небольшим относительным удлинением при разрыве имеют повышенную склонность к износу. Чувствительность к износу истиранием может проявиться при слишком высоких нагрузениях на сжатие.

К взаимосвязям между структурой и износом относятся все те же положения, что и к твердости. Некоторые результаты из множества исследований износа приведены на рис. 7.4.

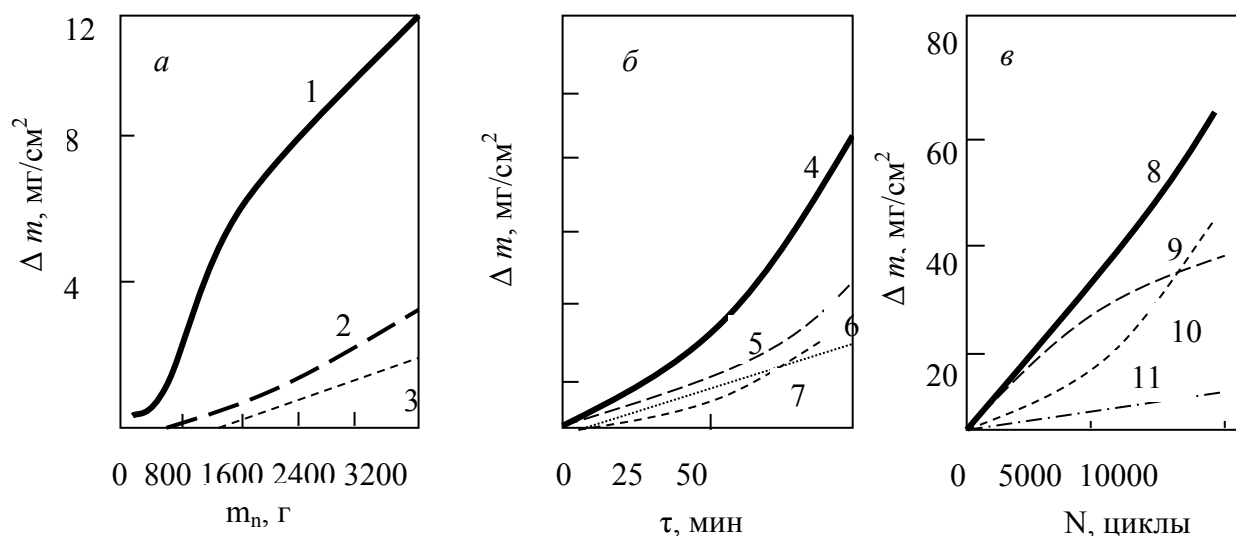


Рис. 7.4. Характеристики истираемости эмалевых покрытий:
a – при воздействии пескоструйной аппаратурой; *б* – при испытании аппаратурой по Азарову; *в* – «Taber Abraser»; $m_{\text{п}}$ – количество песка:
 1 – черная эмаль; 2 – титановая эмаль; 3 – эмаль для бытовых ванн;
 4 – фторсодержащая эмаль; 5, 8 – сурьмяная эмаль; 6, 11 – титановая эмаль;
 7 – цирконовая эмаль; 9 – грунтовая эмаль; 10 – цирконовая белая эмаль

Эмали, содержащие TiO_2 и ZrO_2 , оказываются в общем более износостойкими, а эмали, содержащие фтор, – менее износостойкими. Добавки в мельницу, при помоле шликера, глушителя или пигмента могут повысить стойкость эмалей на истирание.

Стеклокристаллические эмали весьма износостойки. Недостаточный обжиг и пузырьковая структура снижают износостойкость, как и недостаточное проплавление фритты.

В композиционных эмалях намеренно создают стойкие к истиранию слои. Добавка корунда повышает износостойкость в 2–3 раза. Поведение подобных эмалей в условиях износа представлено на рис. 7.5. В число прочих компонентов входят кварц, полевой шпат, ZrO_2 и волластонит.

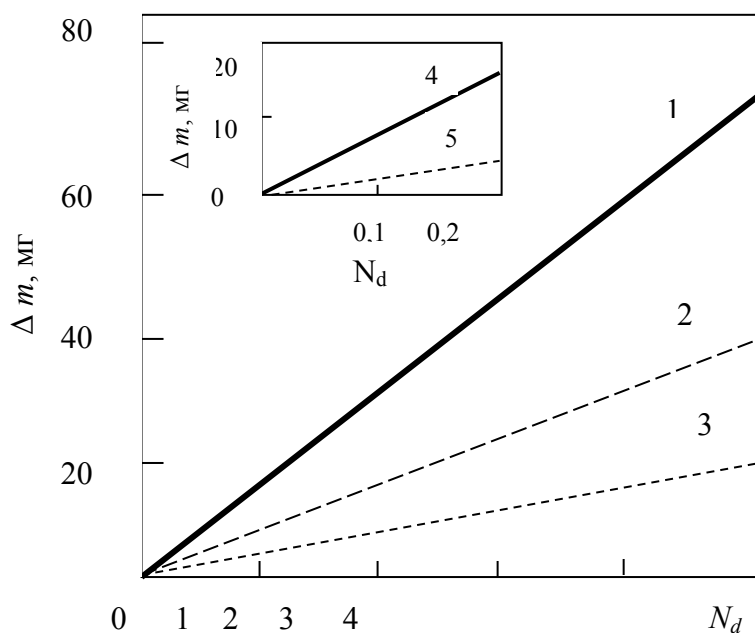


Рис. 7.5. Характеристики износа истиранием (N_d – число тысяч двойных ходов):

- 1 – прозрачная эмаль; 2 – износостойкая эмаль на стальном листе;
- 3 – высокоизносостойкая эмаль на стальном листе;
- 4 – обычная эмаль на алюминии; 5 – износостойкая эмаль на алюминии

7.2. Износ оборудования станций

Наличие развитых кавитационных явлений в тех или иных элементах проточной части насоса приводит к кавитационному разрушению поверхности его деталей. Интенсивность кавитационной эрозии зависит от формы кавитации, степени ее развития и продолжительности работы насоса в кавитационном режиме. Наличие взвешенных абразивных частиц в воде, перекачиваемой насосом, вызывает абразивное разрушение его рабочих органов. Интенсивность этого вида разрушения определяется концентрацией абразивных частиц, их гранулометрическим и минералогическим составом, формой частиц, длительностью воздействия взвесенесущего потока на детали насоса и материалов, из которого эти детали изготовлены. При одновременном воздействии кавитации и абразивных частиц общий износ насосов, как правило, увеличивается.

Технико-экономические последствия износа насосов вследствие кавитации и истирания взвешенными насосами проявляются двояко. Во-первых, это ухудшение энергетических характеристик насосов (снижение напора и КПД) и связанное с этим увеличение потребляемой электроэнергии. Если при этом принять во внимание, что стои-

мость электроэнергии для насосных станций достигает 90 % общих эксплуатационных расходов, то становится понятным, что поддержание высокого КПД оборудования имеет решающее значение для экономичности работы насосных станций. Во-вторых, это значительные затраты труда и материалов на ремонтные работы по устранению последствий износа деталей проточной части насосов. Общие дополнительные затраты средств получаются столь большими, что приобретают самостоятельное технико-экономическое значение.

Ряд экспериментальных исследований и опыт эксплуатации насосов различных типов позволяет с определенной степенью точности установить наиболее характерные элементы проточной части насосов, подверженные кавитационной эрозии, абразивному разрушению, совместному кавитационно-абразивному износу.

Рабочим органом центробежных насосов, подверженных наиболее сильному износу, является лопастное колесо. Турбулентное перемешивание потока, вызываемое конструктивными особенностями колеса, а также содержание в воде нерастворенного воздуха и газов являются причинами возникновения и развития кавитации при давлениях в потоке, превышающих давление паров воды при данной температуре.

Развитые кавитационные явления приводят к эрозионным разрушениям элементов колес. Интенсивность этих разрушений резко возрастает при содержании в воде взвешенных компонентов.

Отводы центробежных насосов подвержены лишь абразивному износу, при этом максимальная интенсивность износа наблюдается в зоне так называемого расчетного сечения (в местах сопряжения спиральной части и напорного патрубка). Особую группу составляют детали, изнашивающиеся в результате движения взвесенесущей воды из напорной полости в область с меньшим давлением, уплотнения, сальниковые устройства, подшипники и т. д.

Характерные места износа рабочих органов осевых насосов. Наиболее сильному разрушению подвержены внутренние поверхности камер рабочих колес. Вследствие отрыва потока, вызванного несоответствием угла набегания потока и угла установки лопаток, возможно усиленное разрушение лопаток выправляющего аппарата.

Интенсивность износа элементов проточной части насосов вследствие кавитационно-абразивного износа оборудования в большинстве случаев является сложной задачей, для обоснованного решения которой в начальный период эксплуатации насосной станции

на основе анализа конкретных условий должны быть проведены следующие мероприятия: найдены режимы работы насосов, удовлетворяющие максимальной экономичности работы станции в целом и исключающие вообще или ослабляющие интенсивность кавитационно-абразивного разрушения деталей; выявлены режимы работ, при которых наиболее возможно кавитационно-абразивное разрушение оборудования; определена экономически оправданная продолжительность межремонтного периода эксплуатации с учетом изменения энергетических характеристик оборудования вследствие износа и стоимости капитально-восстановительного ремонта.

Поскольку интенсивность кавитационного и абразивного разрушения, как это установлено многочисленными исследованиями, находится в прямой степенной зависимости от скорости потока, то экономичность и надежность работы насосных станций во многом зависит от выбора режимов эксплуатации их оборудования. В имеющихся в настоящее время инструктивных материалах (ГОСТах и СНиП и различных ведомственных указаниях) отсутствуют рекомендации по выбору режимов работы насосов с учетом содержания в воде абразивных частиц. Большой практический интерес в этой связи представляют результаты выполненных в МИСИ им. В. В. Куйбышева экспериментальных исследований гидроабразивного износа деталей насосов различных типов, позволившие установить связь между интенсивностью износа и режимом работы насоса. В качестве примера показано изменение интенсивности абразивного износа рабочего колеса центробежного насоса К90/55 в зависимости от его подачи.

Знание механизма кавитационно-абразивного разрушения в сочетании с анализом характера и особенностей движения потока через рабочие органы позволяет в отдельных случаях повысить износостойкость и продлить межремонтный период эксплуатации насосов за счет изменений в конструкции их проточной части.

Многочисленные научно-исследовательские работы, проведенные в лабораториях и натуральных условиях, а также обширный опыт отечественного и зарубежного гидромашиностроения указывают на возможность существенного повышения износостойкости насосов путем изготовления их деталей из материалов, способных противостоять кавитации и абразивному воздействию насосов.

В силу своей экономичности наибольшее распространение в насосостроении получили чугун и углеродистые нелегированные стали. Однако их износостойкость невелика. В условиях кавитационной

эрозии хорошо зарекомендовали себя алюминиевая и марганцевая бронза. Благодаря этому, а также вследствие своей высокой антикоррозионности они находят довольно широкое применение при изготовлении деталей центробежных насосов, особенно рабочих колес. Однако из-за относительно низких прочностных показателей из бронзы изготавливают только детали небольших размеров. Детали крупных центробежных и осевых насосов, работающих в условиях кавитации, изготавливают из железоуглеродистых сплавов. При слабой интенсивности кавитационного воздействия применяют низколегированные стали 20ГСЛ; при средней интенсивности кавитационной эрозии хорошо зарекомендовали себя нержавеющей сталь 20Х13НЛ и стали мартенситного класса 1Х13 и 2Х13. В жестких кавитационных условиях высокую сопротивляемость эрозии показала нестабильная хромомарганцевая аустенитная сталь 30Г10Х10, самоупрочняющаяся при пластических деформациях.

Наблюдения, проведенные в условиях гидроабразивного изнашивания, показывают, что легированные стали обладают большей сопротивляемостью к воздействию взвешенных насосов, чем углеродистые. В этом отношении они являются предпочтительными, как и при выборе материала для деталей, подверженных кавитационной эрозии. Весьма незначительна абразивная износостойкость бронзы, что, несомненно, объясняется сравнительно невысокой твердостью.

Абразивная износостойкость чугуна, по данным ВНИИГидромаша, может изменяться в широких пределах в зависимости от его химического состава и способа обработки. Если износостойкость серого чугуна сравнительно невелика, то сплавы белого мартенситного чугуна и термически обработанный высокохромистый чугун по своей сопротивляемости абразивному износу лучше углеродистых сталей.

Поэтому на предприятиях ОАО «Уралэлектромедь» для изготовления деталей насосов были применены отливки из чугуна марки ИЧХ28Н2, выплавленного в кислых электродуговых индукционных печах по ТУ26-06-1484-87 разработки ВНИИгидромаш. Отливки предназначены для деталей проточной части грунтовых насосов, перекачивающих гидроабразивные смеси (бронедиск, внутренний корпус и др.). Химический состав их указан в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Химический состав отливок

Массовая доля элемента, %						
Углерод	Кремний	Марганец	Хром	Никель	Сера	Фосфор
2,5–3,0	0,7–1,4	0,5–1,0	25,0–30,0	1,5–3,0	до 0,08	до 1,0

Примечание. В целях экономии никеля часть его можно заменить медью (1,0 % никеля заменяется 2,0 % меди), но не превышая ее предельной растворимости. Общее же содержание никеля и меди в сплаве не должно превышать 5,0 %.

Таблица 7.3

Вид и режим термической обработки, а также твердость отливок

Вид термической обработки	Температура нагрева, °С	Скорость нагрева град/ч	Время выдержки, ч	Охлаждающая среда	Твердость по Бринеллю – НВ	Твердость по Роквеллу НРС
Отпуск для снятия внутренних напряжений	550–580	50	3	воздух	420–580	44–58
Смягчающий отжиг	730–750	50	4-6	с печью	370–430	39–46
Нормализация (закалка)	950–1000	50	3	воздух	500–550	52–56
Отпуск	300–350	50	3	воздух	500–550	52–56

Примечание. 1. Сдаточной характеристикой является твердость после окончательной термической обработки – нормализации и отпуска.

2. Допускается применение отливок в состоянии литья без термической обработки для изготовления деталей насосов и запчастей при твердости отливок не менее 500 НВ.

Для изготовления корпусов насосов диаметром 746 мм (передняя и задняя половина), а также бронедисков диаметром 540 мм и других деталей насосов применяется серый чугун с пластинчатым графитом марки С 420 по ГОСТ1412-85 (СТ СЭВ4560-84) с временным сопротивлением при растяжении не менее $\sigma_b = 200(20)$ МПа (кгс/мм²). Механические свойства чугуна в стенках отливки различного сечения приведены в табл. 7.4.

Таблица 7.4

Ориентировочные данные о временном сопротивлении при растяжении и твердости в стенках отливки различного сечения

Марка чугуна	Толщина стенки отливки, мм						
	4	8	15	30	50	80	150
Временное сопротивление при растяжении, МПа, не менее							
СЧ 20	270	220	200	160	140	130	120
Твердость НВ, не более							
СЧ 20	255	240	230	216	170	163	143

Значения временного сопротивления при растяжении и твердости в реальных отливках могут отличаться от приведенных в таблице. Значения временного сопротивления при растяжении и твердости в стенке отливки толщиной 15 мм приблизительно соответствуют аналогичным значениям в стандартной заготовке диаметром 30 мм.

Физические свойства чугуна с пластинчатым графитом приведены в табл. 7.5.

Таблица 7.5

Физические свойства чугуна с пластинчатым графитом

Марка чугуна	Плотность, $\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Линейная усадка, %	Модуль упругости при растяжении, $E \cdot 10^{-2}$ МПа	Удельная теплоемкость при температуре от 20 до 200 °С, Дж/(кг·К)	Коэффициент линейного расширения при температуре от 20 до 200 °С, $\alpha \cdot 10^{-7}$, 1/°С	Теплопроводность при 20 °С, Вт/(м·К)
СЧ 10	6,8	1,0	700–1100	460	80	60
СЧ 15	7,0	1,1	700–1100	460	90	59
СЧ 20	7,1	1,2	850–1100	480	95	54
СЧ 25	7,2	1,2	900–1100	500	100	50
СЧ 30	7,3	1,3	1200–1450	525	105	46
СЧ 35	7,4	1,3	1300–1550	545	110	42

Химический состав чугуна приведен в табл. 7.6.

Таблица 7.6

Химический состав чугуна

Марка чугуна	Массовая доля элементов, %				
	Углерод	Кремний	Марганец	Фосфор	Сера
				не более	
СЧ 10	3,5–3,7	2,2–2,6	0,5–0,8	0,3	0,15
СЧ 15	3,5–3,7	2,0–2,4	0,5–0,8	0,2	0,15
СЧ 20	3,3–3,5	1,4–2,4	0,7–1,0	0,2	0,15
СЧ 25	3,2–3,4	1,4–2,2	0,7–1,0	0,2	0,15
СЧ 30	3,0–3,2	1,3–1,9	0,7–1,0	0,2	0,12
СЧ 35	2,9–3,0	1,2–1,5	0,7–1,1	0,2	0,12

Примечание. Допускается низкое легирование чугуна различными элементами (хромом, никелем, медью, фосфором и др.).

При изготовлении деталей насосов из этих материалов довольно широко применяют метод покрытия их рабочих поверхностей более стойкими к абразивному износу материалами – силикатно-эмалевыми покрытиями. Довольно широкое распространение получают также и такие материалы, как нейлон, резина и пластмассы. Поверхность изнашиваемой детали защищается, может периодически восстанавли-

ваться по мере износа с применением новейшей технологии – плазменной наплавкой износостойких материалов.

Основной материал детали при этом не изнашивается. Результаты многочисленных лабораторных и натуральных испытаний показывают, что за счет применения защитных эмалевых покрытий срок службы деталей проточной части насосов может быть увеличен в 2–3 раза.

Для создания износостойкости насосов малых размеров представляет интерес применение минерально-керамических материалов [1]. В последнее время получен методом порошковой металлургии минерально-керамический сплав УМ-332. Плотность его составляет 3830–3930 кг/м³ и твердость НВ = 90–95. Данный сплав испытан на фабрике «Шолоховская» №1 для армировки осадительных центрифуг. Для укрепления плиток использован эпоксидный клей горячего отверждения марки ЭДДА.

В дополнение к сведениям авторов о материале для изготовления насосов [1] следует отметить, что в зарубежной практике для насосов применяют легированные стали и различные армировки. В США основные детали насосов для гидросмесей изготавливают из хромисто-никелевой стали с содержанием хрома до 20 %. При этом для крупных машин скорости вращения ограничивают до 720 об/мин. Сроки службы крупных насосов до капитального ремонта составляют от 3 до 4 тыс. ч. При использовании высокопрочных материалов на углепроводе в Восточном Трансваале (Южно-Африканский Союз) длиной 2,5 км и диаметром до 200 мм углесосы, работающие на угле класса 0–25 мм, пропускают до замены примерно 500 тыс. т угля [6].

Гуммируют насосы средних и малых размеров высокопрочными сортами резины, например типа линатекс. Повреждения армировки (при работе на частицах до 4–6 мм) периодически восстанавливаются холодновулканизирующим резиновым цементным покрытием. Срок службы насосов до капитального ремонта достигает 6 тыс. ч.

В Германии отработана технология гуммирования труб и насосов резиной. На поверхность стальной трубы сначала наносят слой твердой резины толщиной 5 мм, которая соединяет сталь с резиной. Затем на твердую резину способом вулканизации наносят слой мягкой резины толщиной 10 мм. Срок службы увеличивается на 25–30 %.

7.3. Перечень решений по защите деталей насосов от абразивного износа

Скорости в каналах грунтовых насосов достигают 30 м/с и более, размер отдельных включений в современных больших насосах может достигать 500 мм и более. Эти включения бомбардируют внутренние поверхности проточных каналов под всевозможными углами. Все это создает условия быстрого изнашивания грунтовых насосов.

Известны следующие мероприятия по борьбе с износом грунтовых насосов:

- 1) улучшение гидравлических условий протекания пульпы в каналах грунтовых насосов;
- 2) защита всевозможных зазоров в грунтовых насосах от попадания твердых частиц;
- 3) увеличение износостойкости материала, из которого изготовляют детали грунтовых насосов;
- 4) применение защитных вкладышей;
- 5) конструктивные усовершенствования грунтовых насосов в целях сокращения времени, необходимого на смену износившихся деталей.

Остановимся на некоторых из этих мероприятий.

На рис. 7.6 показаны правильное и неправильное решение узла сопряжения рабочего колеса с улиткой.

Вход в улитку должен иметь ширину, равную ширине выхода из рабочего колеса, и затем плавное расширение. Резкое расширение при выходе из рабочего колеса приводит к вихреобразованию и повышению износа в этом месте.

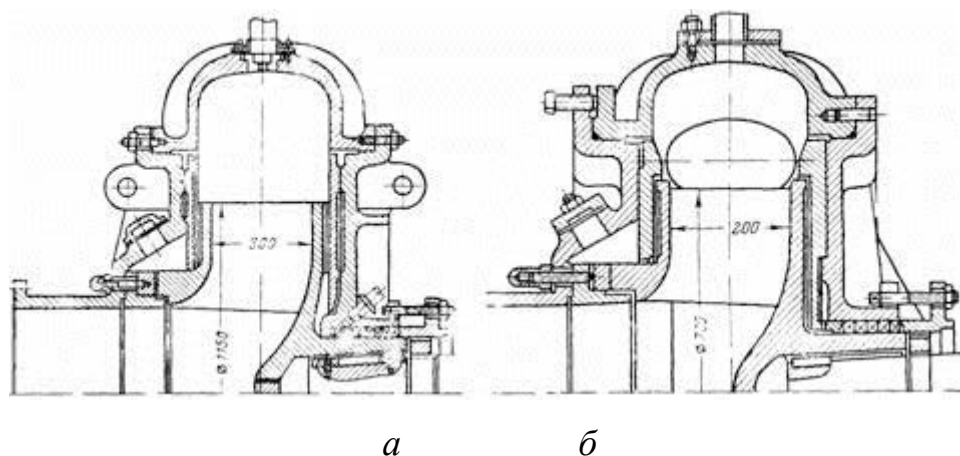


Рис. 7.6. Сопряжение рабочего колеса грунтового насоса с улиткой:
а – неправильное (насос 2OP-11), б – правильное (насос 3ГМ-1)

Для защиты всевозможных зазоров в грунтовых насосах от попадания твердых частиц в этих зазорах создают противотоки чистой воды. В современных грунтовых насосах способом промывки защищают зазор между рабочим колесом и передней крышкой улитки, зазор между рабочим колесом и задней крышкой улитки и сальниковое уплотнение ступицы (или вала) рабочего колеса. Зазор между рабочим колесом и передней крышкой соединяет напорную область в улитке со всасывающим патрубком, где давление ниже атмосферного. Зазор между торцом рабочего колеса и всасывающим патрубком уплотнен при помощи металлического кольца 10, которое может поджиматься специальными болтами. В некоторых новых конструкциях это кольцо покрывают слоем резины.

Решение этого узла можно видеть на рис. 7.7, на котором изображен насос.

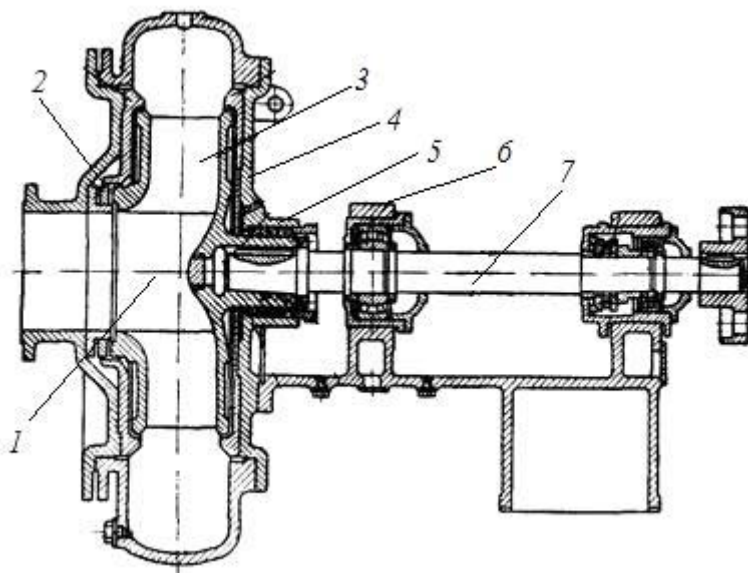


Рис. 7.7. Схема устройства грунтового насоса ЗГМ-350А: 1 – рабочее колесо; 2 – передняя половина корпуса; 3 – футеровка; 4 – задняя половина корпуса; 5 – сальниковый узел; 6 – опорная стойка; 7 – вал

Рабочее колесо на наружной поверхности своих дисков имеет радиальные выступы. Эти выступы играют роль своеобразного центробежного насоса, создающего противодействие в зазоре между рабочим колесом и крышками. Такие выступы в том или ином виде применяют почти на всех грунтовых насосах.

Чистая вода, подаваемая в патрубок передней крышки, делится на два потока. Часть воды через щель между уплотняющим кольцом и торцом рабочего колеса уходит во всасывающий патрубок и по существу приносит только вред, разжижая пульпу. Вторая часть потока,

вытекая в щель между рабочим колесом и бронедиском, препятствует попаданию в эту щель частиц грунта.

Известен еще ряд конструктивных решений уплотнения зазора между всасывающим патрубком и рабочим колесом. На рис. 7.8 показана схема торцевого уплотнения при помощи резиновой самоуплотняющейся прокладки.

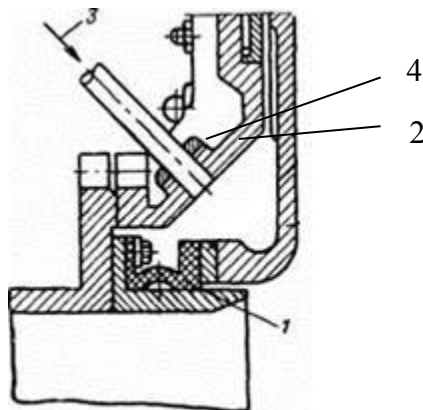


Рис. 7.8. Торцевое уплотнение с резиновой самоуплотняющейся прокладкой:
1 – прокладка; 2 – рабочее колесо; 3 – подвод чистой воды;
4 – сменное защитное кольцо

На рис. 7.9 показано радиальное уплотнение, применяемое на некоторых крупных грунтовых насосах голландской постройки. Радиальное уплотнение имеет несомненное преимущество, так как качество его работы не зависит от точности установки рабочего колеса в корпусе грунтового насоса и точности обработки самого колеса.

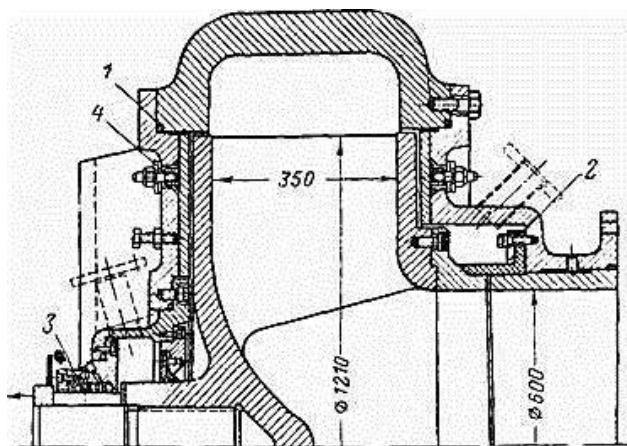


Рис. 7.9. Грунтовой насос с радиальным уплотнением резиновой самоуплотняющейся манжетой: 1 – резиновый шнур; 2 – самоуплотняющаяся манжета;
3 – резиновые кольца сальникового уплотнения; 4 – крепление бронедисков

Наружный диаметр входа в рабочее колесо и соосность с крышкой могут быть выдержаны значительно точнее, чем положение торца колеса относительно передней крышки насоса.

Существующие конструкции защиты сальникового уплотнения промывкой надежно выполняют эту задачу и при правильно принятом расходе воды и нормальном уходе не вызывают при эксплуатации никаких осложнений.

Применение для грунтовых насосов износоустойчивых материалов может во много раз увеличить сроки службы отдельных быстроизнашиваемых частей. Установлено, что интенсивность износа простого серого чугуна по крайней мере в 10–15 раз и более превышает интенсивность износа специальных сплавов, применяемых в лучших моделях землесосов. В качестве износостойкого материала для изготовления рабочих деталей грунтовых насосов довольно широкое применение получил высокохромистый чугун с никелем ИЧХ28Н2 (27–30 % хрома, 1,5–0,3 % никеля). Этот чугун известен под маркой СС. Детали из этого чугуна при правильной технологии отливки и термической обработке могут обеспечить высокую износостойкость. К недостаткам этого чугуна следует отнести высокую твердость, сильно затрудняющую его механическую обработку. Кроме того, при работе насоса на пульпе, содержащей крупнообломочные включения, следует отметить его недостаточную механическую прочность. Для изготовления деталей грунтовых насосов до сих пор достаточно широко применяют отливки из обычных среднеуглеродистых сталей марок 35Л и 55Л с очень низкой твердостью (140–200 единиц). Продолжительность службы рабочих колес и других деталей, изготовляемых из таких сталей, при перекачивании абразивных гравийных грунтов бывает недопустимо малой.

Наплавка деталей электродами из твердых сплавов дает незначительный эффект вследствие неоднородности и высокой хрупкости наплавного слоя.

За рубежом при изготовлении деталей грунтовых насосов широко применяют легированные стали с последующей термической обработкой, в результате чего получаются детали с высокой механической прочностью и износостойкостью. В отечественном насосостроении в последнее время также все шире и шире стали применять специальные стали. Рекомендованы для промышленного опробования две марки среднеуглеродистых низколегированных ста-

лей: хромокремнемарганцевоникелевой (40ХГСНЛ) и хромоникель-вольфрамованадиевой (35ХН1ВФЛ).

Отличным материалом для защиты деталей грунтовых насосов является резина, но она ведет себя неудовлетворительно при наличии в пульпе крупнообломочных включений. Зарубежные фирмы изготовляют большое количество различных типов грунтовых насосов с резиновой футеровкой. На рис. 7.10 показан грунтовый насос американской фирмы Денвер с диаметром всасывающего патрубка, равным 10'' (254 мм).

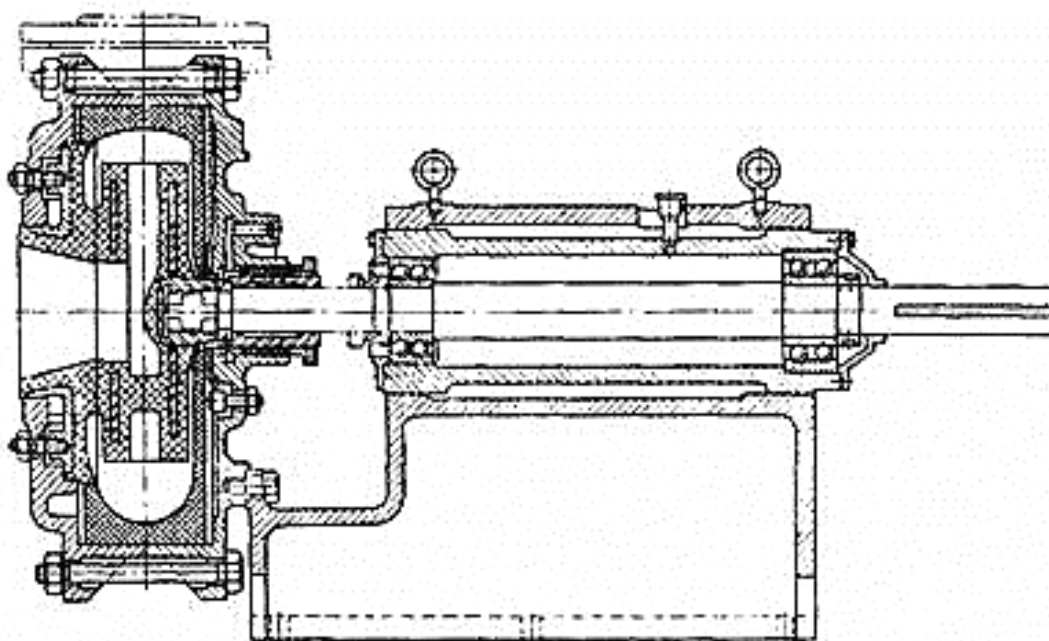


Рис. 7.10. Грунтовый насос, футерованный резиной

Все детали насоса, соприкасающегося с пульпой, защищены толстым слоем специальной мягкой резины. Корпус насоса имеет вертикальный разъем. Грунтовые насосы с резиновой футеровкой фирма рекомендует применять при перекачивании пульпы, содержащей мелкие твердые частицы.

8. МЕТОД РАСЧЕТА ТРУБОПРОВОДА ДЛЯ ТРАНСПОРТИРОВКИ КОНЦЕНТРАТА

Методы расчета изложены применительно к условиям пневматического транспортирования, наиболее часто встречающегося в металлургической и горной промышленности, а именно: для пылевидных материалов, представленных в основном классом $\approx 0,1$ мм (100 мкм). Пневматическое транспортирование осуществляется в системах пневмотранспорта различного давления – практически до $50\text{--}60 \text{ Н/см}^2$ (5–6 ат) – повышенные значения $\mu = 5\text{--}20$, при небольших потоках, уменьшенных диаметрах трубопроводов 49 мм (наружный диаметр 57 мм, толщина стенки 4 мм). Указанные пределы концентраций (0,064 мм – 80,7 %, влажность до 1,5 %; SiO_2 – 70 %, давление воздуха 6 атм) транспорта определяются различными факторами. Установка пневмотранспорта с данным диаметром приводит к уменьшению диаметра транспортных трубопроводов, что в свою очередь обуславливает повышение рабочих давлений и уменьшает протяженность коммуникаций трубопроводов, вызывает дополнительные утечки сжатого воздуха и тому подобные явления.

Системы пневмотранспорта аэрированными потоками в плотной фазе требуют значительных давлений, высокой стабильности загрузки, прямолинейной трассы, и поэтому их выполняют на ограниченную длину.

На выбор величины концентрации (по массе) влияют: степень сыпучести и слеживаемости материалов, склонность к комкованию, наличие влаги (или глинистых примесей), качество выполнения трассы трубопроводов (количество поворотов, подъемы и др.), склонность к аэрированию и т. п. В то же время следует учитывать, что энергоемкость пневмотранспорта повышается с уменьшением концентрации влаги.

Для всех систем транспорта, исключая установки с аэрированными потоками в плотной фазе, характерно перемещение твердых частиц при условии преимущественного влияния на движение гравитационного поля твердой фазы, плотность которой в тысячи раз больше плотности среды (воздуха). Относительное объемное содержание частиц в потоке аэросмеси составляет чаще около 1 % и лишь в особо благоприятных условиях 3–4 %. В этом состоит принципиальное различие пневмотранспорта от гидротранспорта.

Поэтому на параметры транспортирования в горизонтальных трубопроводах различных по крупности твердых частиц основное влияние оказывает их плотность, концентрация, размеры потока и определенные свойства материала (наличие влаги, слипаемость частиц и т. п.). Крупность частиц имеет значение в основном при выборе диаметра труб – наиболее безопасного по условиям образования закупорок. В связи с этим излагаемый ниже метод расчета дается для широкого диапазона сыпучих материалов по крупности.

Заметим, что расчеты обычных систем пневмотранспорта различного давления и аспирационных установок не имеют принципиальных различий, за исключением того, что определение аэродинамических сопротивлений в первом случае выполняют для изотермического течения среды (при высокой концентрации аэросмеси и изменении скорости аэросмеси по длине трубопровода), а во втором – для изохорного течения (при низкой концентрации аэросмеси и практическом постоянстве скорости потока).

8.1. Расчет параметров транспортирования в горизонтальных трубопроводах

Как и в случае гидротранспортирования, обычное пневматическое транспортирование можно вести в трех режимах: при скоростях движения аэросмеси существенно больше критической скорости, близких или равных критической скорости, и при наличии слоя отложения частиц.

Понятия критической скорости для гидро- и пневмотранспорта совпадают. Характерной особенностью движения частиц и кусков тяжелых материалов в трубах является перемещение прерывным взвешиванием практически по всему сечению потока (при $u \geq u_{кр}$).

Для надежного транспортирования без закупорок необходимо, чтобы максимальный размер куска не превышал 1/5 диаметра трубы. В условиях технологического транспорта при наличии поворотов и искривлений трассы трубопроводов режим движения аэросмесей с образованием слоя частиц в трубах не рекомендуется.

Как и в случае гидротранспортирования, следует отдавать предпочтение режиму движения аэросмесей при скоростях, равных или несколько (на 5–10 % для скоростного транспорта) больших критических.

Для обеспечения стабильной работы установок и предотвращения закупорок не рекомендуется принимать значения концентрации выше:

$\mu = 30\text{--}40$ – для аэросмесей с пылевидными материалами различной сыпучести;

$\mu = 20$ – для аэросмесей с зернистыми и кусковыми материалами (при автоматическом регулировании подачи воздуха – до $\mu = 30$).

С этой же целью не следует располагать закругления (повороты) один от другого или от загрузочного устройства на расстоянии ближе 25–30 м (расстояния меньше 10 м вызывают затруднения в работе и перерасход энергии).

Критическую скорость, $u_{\text{кр}}$, м/с, определяют по формуле (для конца трубопровода)

$$u_{\text{кр}} = c\sqrt{\mu agD}, \quad (8.1)$$

где $c = 0,25\text{--}0,4$ – опытная константа по усредненным данным; рекомендуется для легко аэрируемых пылевидных материалов $c = 0,1$, а в зависимости от склонности к слеживанию (комкованию), наличию влаги и сложности трассы – до $c = 0,25$; для зернистых в зависимости от условий – до $c = 0,3$; для кусковых – до $c = 0,35\text{--}0,4$ (при содержании влаги более 4 % и наличии глинистых примесей более 10 %). Потери давления, Н/см² (ат), при установившемся движении аэросмеси определяют по формуле

$$\Delta p = \Delta p_0 \left(1 + c_0 \mu \frac{agD}{u^2} \right), \quad (8.2)$$

где

$$\Delta p_0 = \sqrt{\frac{V_0^2 RT \lambda L_{\text{пр}}}{F^2 gD \cdot 10^8} + p_2^2} - 1 \quad (8.3)$$

потери давления при движении чистого воздуха; V_0 – количество перемещаемого воздуха, кг/с; $R = 29,3$ – газовая постоянная; T – абсолютная температура окружающей среды, °С; λ – безразмерный коэффициент сопротивления, определяемый для эмалированных труб по формуле $\lambda = \frac{0,32}{\sqrt[4]{\text{Re}}}$; для прокоррозированных труб можно принимать для $D = 50, 75$ и 200 мм соответственно $\lambda = 0,018\text{--}0,02$; $0,015\text{--}0,017$ и $0,014\text{--}0,016$; $L_{\text{пр}}$ – приведенная длина трубопровода с учетом эквивалентных отрезков вместо закруглений для $\mu = 10$; F – попереч-

ное сечение трубопровода, м²; p_2 – давление на конце трубопровода $p_2 \approx 10,5 \text{ Н/см}^2$ (1,05 ат); c_0 – опытная константа, равная 0,1–0,075; для материалов большей плотности берут меньшие значения.

При скоростях, превышающих в полтора и более раз критическую (при $u_2/agD > 1$), потери давления, Н/см² (ат), можно определить по формуле

$$\Delta p = \Delta p_0 (1 + c_0 \mu), \quad (8.4)$$

где $c_0 = 0,15$ –0,1 – опытная константа (для тяжелых материалов).

Таблица 8.1

Данные об эквивалентных отрезках, мм

Вид материала	Угол закругления, град. (радиусом 0,7–1,0 м)					
	8–12	15	20	30	45	90
Пылевидный	-	-	2	4	6	10
Зернистый	-	-	3	5	8	15
Кусковой	8	10	12	15	25	45

Динамические потери давления (на инерционный разбег), Н/см² (ат),

$$\Delta p_0 = \frac{u^2}{2g} \gamma_0 (1 + \beta \mu) \cdot 10^{-4}, \quad (8.5)$$

где $p = 0,5$ –0,85 – показатель относительной скорости движения частиц, для пылевидных материалов $p = 0,6$ –0,85. Потери давления в поднимающихся коротких участках трубопровода, Н/см² (ат), определяют по формуле

$$\Delta p_h = (1 + \mu) \gamma_0 H \cdot 10^{-4}, \quad (8.6)$$

где H – разница геодезических отметок, м.

Полное падение давления в транспортной системе, Н/см² (ат), выражается величиной

$$\Delta p = \Delta p + \Delta p_0 + \Delta p_h + \Delta p_m, \quad (8.7)$$

где Δp_m – потери давления в загрузочном устройстве, примерно эквивалентные длине отрезка вместо закругления 90°; в питателях без до-

зирующего механизма достигают $2\text{--}3 \text{ Н/см}^2$ ($0,2\text{--}0,3 \text{ ат}$), обычно Δp_m составляет около 1 Н/см^2 ($0,1 \text{ ат}$). Потребное количество воздуха на выходе из воздуходувной машины для одной установки, $\text{м}^3/\text{с}$,

$$Q_{\text{в}} = kQ_0, \quad (8.8)$$

где $k = 1,1\text{--}1,15$ – коэффициент, учитывающий потери воздуха через неплотности в воздухопроводе, питателе и др. Мощность привода воздуходувной машины, кВт,

$$N = \frac{k_1 A_{\text{из}} Q_{\text{в}}}{102 \eta_0}, \quad (8.9)$$

где $k_1 = 1,1\text{--}1,15$ – коэффициент запаса; $A_{\text{из}} = 23030 p_n \lg \frac{p_k}{p_n}$ – работа компрессора на сжатие 1 м^3 воздуха при изотермическом процессе. Здесь p_n и p_k – начальное и конечное давления сжатия; $\eta_0 = 0,65\text{--}0,85$ – полный КПД воздуходувной машины.

Заметим, что для аспирационных систем рабочая скорость в трубах принимается от 16 до 25 м/с (в зависимости от крупности и плотности концентрата), а диаметры труб 50–100 мм. Потери давления определяют по формуле Дарси. Количество необходимого воздуха, $\text{м}^3/\text{ч}$,

$$Q_0 = \frac{Q_m \gamma_m}{\mu \gamma_0}. \quad (8.10)$$

8.2. Расчет параметров транспортирования по восходящим трубопроводам

Методика расчета пневмоподъемных установок в основном аналогична изложенной выше и рекомендуется для установок с основным восходящим участком от 1,0 до 10 м.

Рабочая скорость транспортирования для наиболее эффективного режима (на разгрузочном конце) не должна быть меньше величины

$$u_{\text{г}} = u_*'' + 0,1 \sqrt{agD}, \quad (8.11)$$

где u^* – скорость витания в стесненных условиях, определяется по формулам, приведенным выше.

Потери давления на трение для эффективного режима, Н/см² (атм), определяют по формуле

$$\Delta p = \Delta p_0 \left(1 + 0,2\mu \frac{\sqrt{agD}}{u - u_*} \right). \quad (8.12)$$

При значительно больших скоростях движения аэросмеси, чем определяемых по формуле (8.12), потери давления рассчитываются по формуле (8.4).

8.3. Расчет параметров транспортирования материалов аэрированными потоками в плотной фазе

В зависимости от физико-механических свойств диспергированных материалов их стабильное движение аэрированными (в состоянии псевдооживления) потоками в горизонтальных и восходящих трубах возможно только при определенном расходе (скорости) воздуха. Для процесса насыщения материала воздухом характерны эффективные скорости $u_э$, значительное превышение которых приводит к завышению затрат энергии и разрыву, сплошности аэрированного потока; при уменьшении скорости по сравнению с $u_э$ возможны нарушения стабильности процесса псевдооживления.

В табл. 8.2 приведены обобщенные данные о параметрах транспортирования отдельных материалов.

При скоростях, равных или несколько выше (не более 10 %), чем $u_{эф}$ по табл. 5.3, регулированием подачи воздуха в загрузочное устройство можно обеспечить заданную концентрацию аэросмеси по массе, но не выше максимальной. Во избежание нарушения процесса аэрации не следует снижать значения концентрации менее $\mu \approx 60$.

Аэрированные потоки диспергированных смесей в трубах в первом приближении можно рассматривать как псевдооднородные жидкости, движение которых определяется в основном их массовой, осредненной по обеим фазам, плотностью при турбулентном течении. При таком допущении для ориентировочного расчета потери давления в системе ΔP , Н/см² (ат), определяют по формуле

$$\Delta P = \Delta p + \Delta p_d + \Delta p_h + \Delta p_m. \quad (8.13)$$

Таблица 8.2

Данные о параметрах транспортирования материалов
аэрированными потоками

Вид материала	Плотность, кг/м ³	Основные фракции, мм	Горизонтальные трубы		Вертикальные трубы	
			$u_{э}$, м/с	μ_{\max}	$u_{э}$, м/с	μ_{\max}
Уголь	1300	0–250*1	4,5	100	2,0	300
Глинозем	1800	0–100	4,5	90	1,5	450
Бокситы	2600	0–100	5,0	120	2,0	600
Магнезит	3050	0–100*2	до 7,5	150	до 3,5	450
Цемент	2600	0–83	5,5	150	до 3,0	до 700
Барит	4500	0–63	7,5	150	до 4,5	450
Фосфаты	2500	0–250*3	до 7,5	100	3,0	300
Двуокись урана	6000	0–300*4	10	150	6,0	до 800
Силикатная мука	1800	0–100	6,0	75	2,0	300
Зола	1300	0–250*5	4,5	150	2,0	450
Песок	1800	0–100	6,0	70	3,0	300

*1 – фракции 74 мкм – 75 %; *2 – фракции – 74 мкм – 90 %; *3 – фракции 150 мкм – 90 %; *4 – фракции – 74 мкм – 50 %; *5 – фракции – 150 мкм – 90 %.

где $\Delta p = \sqrt{\frac{V_0^2 RT \lambda_* L_{\text{пр}}}{F^2 g D \cdot 10^8} + p_2^2} - 1$ – потери давления при установившемся движении аэросмеси с осредненным удельным весом γ (плотностью ρ);
 $p_2 = \frac{u^2}{2g} \gamma \cdot 10^{-4}$ – потери давления на выхлопном конце трубопровода; Δp_d – динамические потери давления, Δp_h – потери давления на преодоление высоты столба аэросмеси H_γ ; Δp_m – потери давления на процесс аэрирования в загрузочном устройстве, в подводящих воздух каналах и др.; $\rho = \frac{Q_0 \rho_0 + Q_m \rho_m}{Q_0 + Q_m}$ – осредненная плотность аэросмеси, кг/м³; (Q_0 и Q_m – соответственно объемный расход воздуха и материала); $\lambda_* \approx \lambda_0 \rho$ – коэффициент сопротивления движению аэросмеси; $Q_0 = \frac{Q_m \gamma_m}{\mu \gamma_0}$ – необходимый расход воздуха.

Расчет необходимого перепада давления для транспортной системы выполняют в следующей последовательности: по исходным данным (V_M , L и др.) и табл. 8.3 выбирают концентрацию аэросмеси по массе и рассчитывают расход воздуха; задают диаметр трубопровода и определяют перепад давления Δp . Затем проверяют соответ-

ствие расчетной скорости воздушного потока в начале трубопровода по данным табл. 8.3.

При необходимости расчеты выполняют последовательными приближениями. В заключение определяют полный перепад давления и рассчитывают параметры воздухоудвки (аналогично приведенной ранее методике).

8.4. Расчет характеристик пневмотранспортирования концентрата в конвертер

Рассмотрим примерный расчет требуемого диаметра трубопровода, необходимого расхода воздуха и давления у загрузочного устройства для следующих исходных данных: перемещается концентрат, имеющий гранулометрический состав: 0,064 мм – 80,7 %; влажность – до 1,5 %; основной химический состав: SiO_2 – 70 %, CaO – 10 %, $V_m = 18,0 \text{ кН/м}^3$ (1800 кг/м^3); давление транспортного агента (воздуха) – 5–6 атм. Температурный диапазон эксплуатации ($-30-30$)°С. Трубопровод длиной 50 п.м. (с тремя закруглениями под углом 22° , одно закругление 40° и одно закругление под углом 90° полностью практически с горизонтальным участком).

Материал представлен диспергированным классом до 100 мкм и транспортируется в плотной фазе.

Принимаем в соответствии с рекомендациями для стабильной работы установок и предотвращения закупорок $\mu = 45$ (близко к максимальному значению).

Тогда критическую скорость перемещения, м/с, определяем по формуле:

$$U_{\text{кр}} = C\sqrt{\mu a q D}, \quad (8.14)$$

где $C = 0,3$ – выбрано значение опытной константы по усредненным данным для транспортируемого концентрата; значение $a = (1800-1,2)/1,2 = 1500 \text{ кг/м}^3$; $q = 9,8 \text{ м}^2/\text{с}$ – ускорение силы тяжести; $D = 0,049 \text{ м}$ – диаметр трубопровода.

$$U_{\text{кр}} = 0,3\sqrt{45 \cdot 1500 \cdot 9,8 \cdot 0,049} = 54 \text{ м/с}.$$

Расход воздуха, м³/с, определяем по заданному значению μ :

$$Q_0 = Q_m \frac{\gamma_m}{\mu \gamma_0}, \quad (8.15)$$

$$Q_0 = \frac{11,8 \cdot 1800}{45 \cdot 1,2} = 393,3 \text{ м}^3/\text{ч}; \quad v_0 = 0,109 \cdot 1,2 = 0,13 \text{ кг/с}.$$

Сравниваем критическую скорость с расходной скоростью аэро-смеси:

$$U = \frac{4Q}{3600\pi D^2}, \text{ м/с}; \quad (8.16)$$

$$U = \frac{4(393,3 + 11,8)}{3600 \cdot 3,14 \cdot 0,049^2} = 59,7 \text{ м/с}.$$

Расходная скорость значительно больше критической ($59,7 \text{ м/с} > 54 \text{ м/с}$), т. е. $U = 1,1 U_{\text{кр}}$.

Потери давления при установившемся движении аэросмеси определяем по формуле:

$$\Delta p = \Delta p_0 \left(1 + C_0 \mu \frac{aqD}{U^2} \right), \quad (8.17)$$

где значение $\Delta p_0 = \sqrt{\frac{U_0^2 RT \lambda L_{\text{пр}}}{F^2 q d \cdot 10^8} + p_2^2} - 1$.

Имеем $T = 283$ – температура окружающей среды, °C; $\lambda = 0,015$ – коэффициент сопротивления среды для диаметра трубы $D = 0,049$ м; $R = 29,3$ – газовая постоянная; $L_{\text{пр}}$ – значение по табл. 8.1 потерь давления при установившемся движении аэросмеси с определенным удельным весом 1500 кг/м^3 ($L_{\text{пр}} = 50 + 3 \cdot 3 + 8 + 1 + 15 = 82$ п.м.); F – поперечное сечение трубопровода, м²; p_2 – давление на конце трубопровода $\sim 10,5 \text{ Н/см}^2$ (1,05 атм); C_0 – опытная константа, равная 0,1–0,075.

$$\Delta p_0 = \sqrt{\frac{0,13^2 \cdot 29,3 \cdot 0,015 \cdot 82}{0,0019 \cdot 9,81 \cdot 0,049 \cdot 10^8} + 1,05^2} - 1 = 11 \text{ Н/см}^2 \text{ (1,1 атм)}.$$

$$\Delta p = 1,1 \left(1 + 0,1 \cdot 45 \frac{1500 \cdot 9,81 \cdot 0,049}{59,7^2} \right) = 2,1 \text{ атм}.$$

Динамические потери давления (на инерционный разбег), Н/см² (атм),

$$\Delta p_D = \frac{U^2}{2q} U_0 (1 + \beta \mu) \cdot 10^{-4}, \quad (8.18)$$

где $\beta = 0,6$ – показатель относительной скорости движения частиц.

$$\Delta p_D = \frac{59,7^2}{2 \cdot 9,81} \cdot 1,2(1 + 0,6 \cdot 45) \cdot 10^{-4} = 0,61 \text{ Н/см}^2 (0,06 \text{ атм}).$$

Полное падение давления в транспортной системе выражается величиной $\Delta p = 1,1 + 2,1 + 0,06 = 3,26 \text{ атм}$.

Потребное минимальное количество воздуха на выходе из воздуходувной машины $Q_v = 1,12 \cdot 3,26 = 3,65$, где 1,12 – принятый коэффициент утечек сжатого воздуха.

Расчет выполнен с учетом коэффициента сопротивления, определяемого для шлифовальных труб и труб с силикатно-эмалевой поверхностью, где $\lambda = 0,32/\sqrt{R_e}$.

Результаты расчета показывают, что при применении труб с гладкой поверхностью (шлифовальных или труб с силикатно-эмалевым покрытием) для транспортирования концентрата при сохранении диаметра трубопровода требуется меньше давления, следовательно, имеется резерв по давлению и объему транспортируемого концентрата на 20–22 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. М. : Металлургия, 1996. 473 с.
2. Улич Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улич, Р. У. Ревин. Л. : Химия, 1989. 456 с.
3. Коррозия и защита химической аппаратуры / под ред. А. М. Сухотиной. Л. : Химия, 1970. Т. 3.
4. Кеше Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. М. : Metallurgiya, 1984. 400 с.
5. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел : справочное издание / под ред. А. М. Сухотина и В. М. Беренблит. Л. : Химия, 1988. 360 с.
6. Балабон-Ирменин Ю. В. Влияние величины pH, содержания хлоридов и сульфатов в воде на внутреннюю коррозию и повреждаемость сетей трубопроводов / Ю. В. Балабон-Ирменин, С. Е. Бессолицин, А. М. Рубашов // Теплоэнергетика. 1994. № 7. С. 31–34.
7. Водяные тепловые сети : справочное пособие. М. : Энергоатомиздат, 1988. 376 с.
8. Васина А. В. Изучение кинетики образования карбоната кальция в закрытой системе / А. В. Васина, А. В. Богловский, П. Н. Календарев // Труды МЭИ. 1980. С. 51–56.
9. Балабон-Ирменин Ю. В. Применение термодинамических критериев для оценки накипеобразующей способности воды в сетевых подогревателях / Ю. В. Балабон-Ирменин, С. Е. Бессолицин, А. М. Рубашов // Теплоэнергетика. 1996. № 8. С. 67–71.
10. Взаимосвязь между водно- и химическим режимом и структурой отложений на внутренней поверхности трубопроводов теплосети / Ю. И. Балабон-Ирменин, О. Н. Шереметьев, Г. С. Бондарева и др. // Теплоэнергетика. 1998. № 7. С. 43–47.
11. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. М. : Химия, 1977. 352 с.
12. Смолдырев А. Е. Трубопроводный транспорт концентрированных суспензий / А. Е. Смолдырев. М. : Машиностроение, 1973. 209 с.
13. Кори А. М. Вестник сельской науки. 1964. №8. С. 70–73.
14. Schmidt J. J., Limebeer G. N. Min. Journ. 1983. Vol. 261. a 6682. P. 237.
15. The Transportation of solids in Steel pipelines. The Colorado school of Mines Research Foundation. USA. 1992.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oprins J., Hauser L. *Min Enqng.* 1980. V. 12, № 4. P. 370.
2. Moseley T. C. *Min. Congr. Journ.* 1992. V. 48, № 8. P. 79–83.
3. Lucas M. R., Sauvage P., *Rev. De L'S nd. Miner.* 1979. V. 41, № 11. P. 975–984.
4. Lehmann G. *Gluckouf.* 1984. № 3. P. 156–157.
5. Enqng. A *Min. Lourm.* 1962. V. 162, № 9. P. 14.
6. Hardy H. B. Und Canariis S. A. *Min. Engng.* 1991. № 3. P. 274.
7. Raport of the panel on civilian technolody on cool slurry pipelines. Department of the Interion. 1982. № 5.
8. Habeck W.J., McNamara R.F., *Oil and Cas Journ.* 1983. V. 61, № 16. P. 107.
9. Алехин В. П. О причинах появления аномальной пластичности в поверхностных слоях кристаллов в начальной стадии деформации / В. П. Алехин, О. В. Гусев // *Физика и химия обработки металлов.* 1969. № 6. С. 50–60.
10. Алехин В. П. Структурные особенности кинетики микропластической деформации вблизи свободной поверхности твердого тела / В. П. Алехин, М. Х. Шоршоров // *Физика и химия обработки материалов.* 1974. № 4. С. 107–121.
11. К вопросу о структурных и энергетических особенностях кинетики микропластической деформации вблизи поверхности твердого тела / Н. Н. Рыкалин, М. Х. Шоршоров, В. П. Алехин [и др.] // *Структурные свойства жаропрочных материалов.* М., 1973. С. 89–96.
12. Судзуки Т. Поверхностные источники и пластическое течение в кристаллах КС1 / Т. Судзуки // *Дислокации и механические свойства кристаллов.* М., 1960. С. 151–169.
13. Набарро Ф. Р. Пластичность чистых монокристаллов / Ф. Р. Набарро, З. С. Базинский, Л. Б. Холт. М.: Металлургия, 1967. 214 с.
14. Fisher I. C. Creep behavior of zink modified by copper in the surface layer / I. C. Fisher // *Trans. AIME.* 1952. № 194. P. 531–543.
15. Рыкалин Н. Н. Влияние внешней среды на особенности пластической деформации кристаллов / Н. Н. Рыкалин, М. Х. Шоршов // *Влияние физико-химической среды на жаропрочность металлических материалов.* М., 1974. С. 148–153.
16. Махлин Е. С. Состояние поверхности и прочностные свойства / Е. С. Махлин // *Механизмы упрочнения твердых тел.* М., 1965.
17. Костецкий Б. И. Развитие дислокационной структуры в поверхностных слоях металлов при некоторых видах нагружения / Б. И. Костецкий, В. В. Шевеля // *ДАН СССР.* 1967. Т. 176, № 1. С. 70–72.
18. Новиков Н. Н. Об учете влияния поверхности на подвижность дислокаций / Н. Н. Новиков // *Изв. вузов. Физика.* 1972. № 7. С. 161–162.
19. Рябченков А. В. Влияние окисления металлов на их жаропрочные свойства / А. В. Рябченков, А. И. Максимов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* 1968. № 1. С. 21–26.

20. Дрозд Н. П. Длительная прочность малоуглеродистой стали в атмосфере различной чистоты / Н. П. Дрозд, Г. Г. Максимович // Физико-химическая механика материалов. 1969. Т. 5, № 4. С. 415–419.
21. Лобойко В. И. Зависимость предела прочности металла от характера взаимодействия со средой / В. И. Лобойко, С. И. Микитишин // ДАН СССР. 1973. Т. 211, № 4. С. 833–835
22. Карпенко Г. В. Влияние фактора времени при механических испытаниях металлов в рабочих средах / Г. В. Карпенко, М. И. Чаевский // Завод. лаб., 1961. Т. 29, № 5. С. 596–597.
23. Woodford D. A. Environmental damage of a cast nickel base superalloy / D. A. Woodford // Met. Trans. 1981. A 12, № 2. P. 299–308.
24. Рябченков А. В. Влияние процесса высокотемпературного окисления на длительную и циклическую прочность сталей и сплавов / А. В. Рябченков, А. И. Максимов // Труды ЦНИИТМАШ. 1966. № 60. С. 4–20.
25. Векслер Ю. Г. Кратковременная ползучесть металлов в вакууме, на воздухе и в скоростном воздушном потоке / Ю. Г. Векслер, В. Г. Сорокин, Б. Н. Гузанов // Физика и химия обработки металлов. 1972. № 6. С. 133–136.
26. Влияние масштабного фактора на механические свойства металлов и сплавов при испытаниях в неподвижном воздухе и в скоростном газовом потоке / И. Н. Богачев, Ю. Г. Векслер, В. Г. Сорокин [и др.] // Труды вузов. Термическая обработка и физика металлов. Свердловск, 1976. Вып. 2. С. 73–77.
27. Игнатъев Д. В. О механизме окисления сплавов на основе никеля и хрома / Д. В. Игнатъев. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 150 с.
28. Ingard A. The oxidation of some Ni-Cr-Al alloys at high temperatures / A. Ingard, K. P. Kofstad // Met. Trans., 1972. Vol. 3, № 6. P. 1511–1519.
29. Гузанов Б. Н. Исследование структуры и механических свойств металлов и сплавов при статическом и динамическом контакте с газовыми средами: Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Б. Н. Гузанов. Свердловск, 1975. 20 с.
30. Структурное состояние поверхностного слоя и свойства жаропрочного материала, работающего в контакте с окислительной средой / М. А. Филатова, А. И. Максимов, М. А. Анисимова [и др.] // Влияние физико-химической среды на жаропрочность металлических материалов. М., 1974. С. 77–80.
31. Волощенко А. П. О термостойкости лопаток газовых турбин в потоке продуктов сгорания топлива / А. П. Волощенко, Г. Н. Третьяченко, И. В. Маковецкий // Проблемы прочности. 1970. № 6. С. 3–9.
32. Исследование структуры поверхностных слоев и жаростойкости литых сопловых лопаток в условиях стационарного и нестационарного нагрева / В. Н. Гриднев, Т. В. Егоршина, А. И. Ефимов [и др.] // Термопрочность материалов и конструкционных элементов. Киев, 1965. С. 195–205.
33. Бишоп И. Н. Колебания / И. Н. Бишоп. М.: Наука, 1969. 179 с.
34. Богачев И. Н. Кавитационное разрушение и кавитационно-стойкие стали / И. Н. Богачев. М.: Металлургия, 1972. 182 с.

Учебное издание

Лазуткина Ольга Рюриковна

Химическое сопротивление и защита от коррозии

Редактор *Н. П. Кубыщенко*
Компьютерная верстка *Е. В. Суховой*

Подписано в печать 17.04.2014. Формат 60×90 1/16.
Бумага писчая. Плоская печать. Усл. печ. л. 8,75.
Уч.-изд. л. 7,4. Тираж 100 экз. Заказ № 398.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5
Тел.: 8 (343) 375-48-25, 375-46-85, 374-19-41
E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: 8 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: 8 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru

